



Investigation du silicium de qualité solaire de type n pour la fabrication de cellules photovoltaïques

Thomas Schutz-Kuchly

► To cite this version:

Thomas Schutz-Kuchly. Investigation du silicium de qualité solaire de type n pour la fabrication de cellules photovoltaïques. Electronique. Aix-Marseille Université, 2011. Français. NNT: . tel-00809386

HAL Id: tel-00809386

<https://theses.hal.science/tel-00809386>

Submitted on 9 Apr 2013

HAL is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.

AIX-MARSEILLE UNIVERSITE

**Investigation du silicium de qualité solaire de type n pour
la fabrication de cellules photovoltaïques**

THESE

Pour obtenir le grade de

DOCTEUR DE L'UNIVERSITE PAUL CEZANNE

Faculté des Sciences et Techniques

Discipline : Physique des semi-conducteurs

Présentée et soutenue publiquement par

Thomas SCHUTZ-KUCHLY

Le 18 octobre 2011 devant la commission d'examen

Le directeur de thèse : O. PALAIS

Ecole Doctorale : Sciences pour l'Ingénieur

JURY

DURAND Yvonnick (ingénieur ADEME)
KRAIEM Jed (examinateur)
LEMITI Mustapha (rapporteur externe)
PALAIS Olivier (directeur de thèse)
ROCA I CABARROCAS Pere (rapporteur)
SLAOUI Abdelilah (examinateur)
VESCHETTI Yannick (encadrant CEA-INES)

ANNEE 2011

Remerciements

Ce travail de thèse s'est déroulé au sein du Laboratoire des Composants Photovoltaïques de l'INES. Je tiens donc à remercier ses deux chefs successifs Dick Heslinga et Pierre-Jean Ribeyron pour m'avoir accueilli dans leur laboratoire.

Cette thèse a été en partie financée par l'ADEME que je souhaite remercier par le biais d'Yvonnick Durand qui a suivi avec enthousiasme l'avancée de mes travaux.

Olivier Palais, mon directeur de thèse à Marseille m'a accompagné durant ces trois années. Je souhaite le remercier pour la grande confiance qu'il a su m'accorder dans ces travaux.

Cette thèse a vu le jour grâce à Yannick Veschetti. Je le remercie vivement pour la confiance qu'il m'a accordée et pour m'avoir guidé pendant ces trois années. Je le remercie également pour sa disponibilité et pour les critiques constructives que nous avons pu avoir.

Je tiens à remercier Pere Roca i Cabarrocas et Mustapha Lemiti pour avoir accepté d'être les rapporteurs de ce manuscrit de thèse. Je remercie également Abdelilah Slaoui pour avoir accepté d'être le président du jury de thèse.

J'adresse une pensée particulière à Sébastien Dubois. Bien qu'il ne m'ait pas encadré, je le remercie pour l'intérêt avec lequel il a suivi mes travaux. Je le remercie également pour toutes les explications qu'il a pu me fournir et la rigueur qu'il a su me transmettre.

Une autre pensée va à Jordi Veirman, mon collègue de bureau. Toutes les discussions que nous avons pu avoir au sujet du silicium métallurgique m'ont beaucoup apporté. Je lui adresse une grande sympathie.

Le temps consacré par Vincenzo Sanzone, en chimie notamment a constitué un moteur essentiel à l'avancée de ce travail de thèse. Je le remercie pour sa bonne humeur.

Ce travail n'aurait pas pu être mené sans la cristallisation des différents lingots multicristallins. A ce titre je remercie Jed Kraiem, également examinateur de ce manuscrit de thèse.

Je souhaite à présent remercier tous mes collègues qui de près ou de loin ont contribué à l'avancée de ce travail. Nicolas Enjalbert pour son aide et ses conseils. Nicolas Auriac et Pierre Mur pour m'avoir aidé à la compréhension du shunt sur multi. Arnaud Morlier pour les analyses FTIR. Hélène Lignier et Béatrice Drevet pour les analyses ICPMS.

C'est dans une ambiance propice au travail que ces trois années de thèse se sont déroulées. A ce titre, je remercie les nombreux collègues que j'ai pu côtoyer dans l' « open space » : Raphaël Cabal, Silvia Martin De Nicolas, Sylvain De Vecchi, Bertrand Paviet-Salomon, Lotfi Bounaas, Thibaut Desrues, Anthony Favier, Jean-Marie Brun, Pierre Brand, Gaëtan Raymond, Thomas Aviles, Marc Gautron, Florent Tanay, Sébastien Arbez, Mathieu Baudrit, Philippe Thony, Adeline Lanterne, Frédéric Jay et Fabien Dautou. Sans oublier mes autres collègues : Marc Pirot, Florent Souche, Rémi Monna, Samuel Gall, Samuel Harrison, Sylvain Manuel, Isabelle Chevalier, Lionel Vivet et Bernadette Grange. Merci à tous pour votre bonne humeur !

Ce séjour en Savoie m'a été rendu agréable grâce à trois vagues successives de colocataires. Je remercie tout spécialement Fédé, Angèle puis Greg le Klets, Poupoule la Klets, Seb le Klets puis Mathilde et Cécile. Qu'aurait été cette colocation sans les voisins ? Merci Coco, Chef Mag, Xav, Daniela, Chacha, Gaëlle et Marie. Il y a bien sûr Lucie la livreuse de fromages à domicile que je n'oublie pas. Je salue également Stéphane à Lyon.

Dirigeons nous à présent en Lorraine. Je salue au passage mes camarades bretons, alsaciens et lorrains. Mes pensées vont aux membres de ma famille qui me soutiennent depuis si longtemps. Merci Clément et Théva, merci Valentin et Martine, merci Marie-Laure et merci Gaëlle.

Merci enfin à mes grands-parents Marcel et Geneviève qui m'ont tant donné.

Je dédie ce manuscrit à mon père.

“Eppur si muove” Galileo Galilei.

Table des matières

Introduction	9
Chapitre I : Le silicium de qualité solaire de type n : Enjeux, purification, spécifications, limitations	21
I.1 Le procédé standard de purification et de cristallisation du silicium	21
I.1.1 La production du silicium métallurgique (MG-Si)	21
I.1.2 Purification du silicium métallurgique : obtention du silicium électronique (EG-Si)	22
I.1.3 Cristallisation des lingots de silicium	23
I.1.4 Découpe des lingots	26
I.2 La voie métallurgique de purification du silicium	26
I.2.1 Loi de Scheil – Ségrégation des impuretés	28
I.2.2 Procédés métallurgiques de purification du silicium	29
I.3 Limitation des propriétés électriques	33
I.3.1 Limitation de la durée de vie des porteurs de charge dans le silicium cristallin	33
I.3.2 Limitation de la résistivité	37
I.4 Cas de deux impuretés particulièrement nocives : le fer et le chrome	39
I.4.1 Etat de l'art	39
I.4.2 Sensibilité du silicium de type n par rapport au fer et au chrome : Comparaison au silicium de type p	45
I.5 Conclusion du chapitre I	50
Chapitre II : Fonctionnement – élaboration de la cellule photovoltaïque – outils de caractérisation	55
II.1 Généralités	55
II.1.1 Le spectre solaire	55
II.1.2 Le silicium cristallin	56
II.1.3 Formation et mise en équilibre thermodynamique de la jonction p-n	59
II.1.4 Modélisation de la cellule photovoltaïque – pertes résistives du dispositif	62
II.2 Procédé standard de fabrication des cellules photovoltaïques en silicium cristallin	64
II.2.1 Mise en œuvre de la structure standard sur silicium de type p	65
II.2.2 Nettoyage et texturation des plaques	66
II.2.3 Réalisation de l'émetteur	67
II.2.4 Dépôt de la couche antireflet	70
II.2.5 Sérigraphie des métallisations	71
II.2.6 Recuit des métallisations	72
II.2.7 Ouverture de la jonction au laser	73
II.3 Fabrication des cellules photovoltaïques sur substrat de silicium de type n	74
II.3.1 Formation de l'émetteur bore	75
II.3.2 Passivation de l'émetteur bore	75
II.3.3 Dépôt des métallisations	76
II.3.4 Etat de l'art des performances des cellules photovoltaïques type n homojonction à émetteur bore	77
II.4 Outils de caractérisation	78
II.4.1 Mesure de résistivité : méthode des quatre pointes	78
II.4.2 Mesure de durée de vie des porteurs de charge dans le silicium cristallin	79
II.4.3 Mesure de la mobilité des porteurs de charge	82
II.4.4 Mesure de la composition chimique : GDMS (Glow Discharge Mass Spectrometry)	85
II.4.5 Caractérisation des cellules photovoltaïques finies	86

II.4.6 La mesure de réflectivité $R(\lambda)$	88
II.4.7 La mesure de réponse spectrale – Détermination du rendement quantique	89
II.4.8 La mesure LBIC (Light Beam Induced Current)	90
II.4.9 La mesure FTIR (Fourier Transform Infrared Spectroscopy)	91

Chapitre III : Le silicium de type n purifié par voie métallurgique pour la fabrication de cellules photovoltaïques _____ 95

III.1 Description des lingots étudiés – Influence de la charge	95
III.1.1 Protocole expérimental	96
III.1.2 Lingot électronique $mc-Si\ EG\ (n)$	97
III.1.3 Lingot électronique fortement dopé au phosphore $mc-Si\ EG-P\ (n)$	102
III.1.4 Lingot électronique compensé au bore et au phosphore $mc-Si\ EG-B-P\ (n)$	105
III.1.5 Influence de la compensation sur la mobilité des porteurs de charge : comparaison des lingots $mc-Si\ EG-P\ (n)$ et $mc-Si\ EG-B-P\ (n)$	109
III.1.6 Lingot purifié par voie métallurgique $SoG_M-Si\ (n)$	111
III.1.7 Confrontation des lingots $mc-Si\ EG-B-P\ (n)$ et $SoG_M-Si\ (n)$	113
III.2 Impact des étapes de procédé sur la qualité électrique du matériau	118
III.2.1 Motivations	118
III.2.2 Procédé expérimental	119
III.2.3 Présentation des résultats	120
III.3 Conclusion des parties III.1 et III.2	123
III.4 Etude de simulation	124
III.4.1 Structure de simulation	124
III.4.2 Influence du profil d'émetteur	126
III.4.3 Influence du profil de BSF	128
III.4.4 Passage sur silicium multicristallin	129
III.4.5 Influence du dopage et de la durée de vie du substrat	131
III.4.6 Influence de la diminution de mobilité des porteurs de charge	134
III.4.7 Influence des impuretés métalliques	137
III.5 Conclusion de la partie III.4	139
III.6 Perspectives	140

Chapitre IV : Réalisation de cellules photovoltaïques sur silicium de type n purifié par voie métallurgique _____ 145

IV.1 Réalisation de cellules photovoltaïques	145
IV.1.1 Résultats sur silicium monocristallin de type n	145
IV.1.2 Application du procédé de fabrication au lingot $mc-Si\ EG\ (n)$	149
IV.1.3 Investigation du court-circuit observé sur les cellules multicristallines	152
IV.1.4 Amélioration du rendement de conversion des cellules réalisées sur silicium de type n purifié par voie métallurgique avec la passivation SiO_2 thermique	156
IV.1.5 Résultats sur silicium de type n de qualité solaire	158
IV.1.6 Augmentation de la résistivité par ajout de gallium	162
IV.2 Conclusions du chapitre IV	164

Chapitre V : Qualification des cellules photovoltaïques réalisées. Stabilité sous éclairage. Comportement en température. Comportement en inverse. _____ 167

V.1 Etude de la dégradation sous éclairage (LID)	168
V.1.1 Introduction	168
V.1.2 Description du lingot porté à l'étude. Caractérisations électriques et chimiques	169
V.1.3 Mise en évidence des complexes BO_{12} dans le silicium Cz compensé B-P	170
V.1.4 Discussion	177
V.1.5 Quantification de la LID sur cellules solaires réalisées sur silicium Cz compensé B-P	178

V.1.6 Quantification de la LID sur cellules solaires réalisées sur silicium purifié par voie métallurgique	182
V.1.7 Bilan de l'étude de la dégradation sous éclairement	185
V.2 Comportement des cellules dans des conditions variées d'éclairement et de température	186
V.2.1 Variation des performances des cellules PV avec l'éclairement	186
V.2.2 Variation des performances des cellules PV avec la température	189
V.3 Comportement des cellules en inverse, tension de claquage	191
V.3.1 Mécanismes physiques intervenant lors du claquage	192
V.3.2 Identification du mécanisme de claquage sur les cellules du lingot $\text{SoG}_M\text{-Si}(n)$	195
V.3.3 Influence du dopage net sur les caractéristiques inverses	196
V.4 Conclusion du chapitre V	198
Conclusion générale	201
Liste des publications	199
Résumé	208

Introduction

« Là où nous dépensons un euro pour le nucléaire, nous dépenserons un euro pour la recherche sur les énergies propres » [1]. Déclaration du Président de la République, Nicolas Sarkozy le 9 juin 2009 en visite à l'Institut National de l'Energie Solaire (INES).

Les enjeux économiques et politiques liés à l'énergie relèguent souvent le problème environnemental au second plan. La déclaration du Président de la République illustre la prise de conscience collective à s'orienter vers une production d'énergie propre.

L'épuisement des ressources d'énergie fossile, l'évolution démographique et le réchauffement climatique constituent les défis majeurs de la gestion énergétique de demain. La population mondiale de 2050 est estimée à 9 milliards d'habitants selon l'Organisation des Nations Unies (ONU). Les pays hors OCDE (Organisation de Coopération et de Développement Economiques) assureront plus de 80% de la croissance de la consommation énergétique. La démographie de la Chine, de l'Inde ou du Brésil, fait que la zone hors OCDE abritera alors environ 85% des habitants de la planète [2]. Ces estimations montrent l'importance de la question énergétique à long terme.

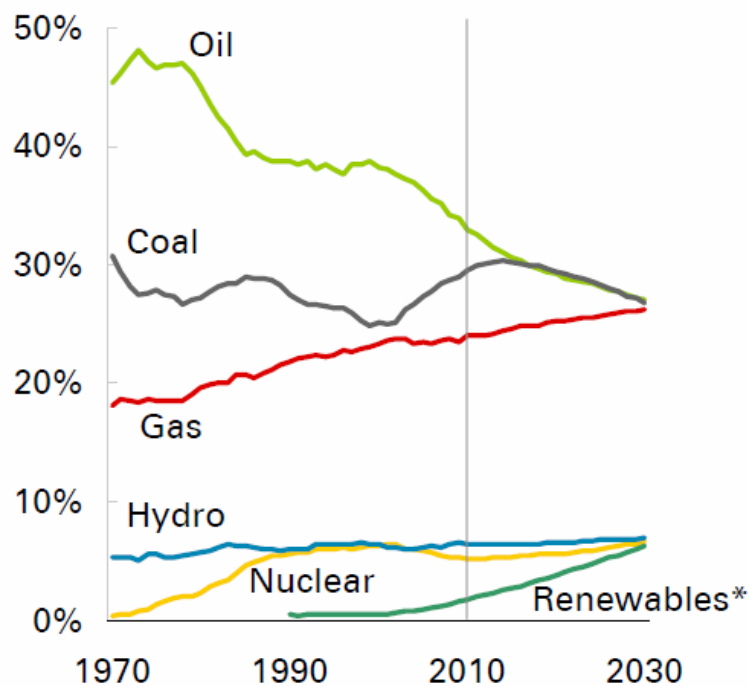


Figure 1 : Estimation de la répartition de différentes sources d'énergie d'ici 2030 [3].

La part des énergies fossiles (pétrole, gaz et charbon) représente actuellement 81% et connaîtra une légère diminution dans un avenir proche (figure n°1). Cependant, leurs réserves sont limitées et leur utilisation entraîne le rejet de CO₂ dans l'atmosphère. Ce gaz carbonique accélère le phénomène d'effet de serre et engendre une hausse brutale des températures sur Terre. Les scénarios envisagés sont très pessimistes.

Les stocks d'uranium pour la production d'énergie nucléaire sont eux aussi limités et la gestion des déchets reste un problème. De plus, le nucléaire ne bénéficie pas d'une bonne image auprès de l'opinion publique.

C'est dans ce contexte qu'un fort intérêt est suscité pour les énergies renouvelables. Cela se traduit par des actions concrètes. L'Agence de l'Environnement et de Maîtrise de l'Energie (ADEME) (1990) et le Grenelle de l'environnement (2007) ont entre autres pour mission de promouvoir les énergies propres. Parmi ces énergies propres, il y a la conversion photovoltaïque (PV) de l'énergie solaire. Celle-ci est particulièrement attrayante puisque son carburant est inépuisable et gratuit. En effet, la puissance solaire arrivant chaque année à la surface de la terre correspond à 10 000 fois la quantité d'énergie consommée dans le monde.

Depuis ces 10 dernières années, le marché du PV connaît une croissance exponentielle (figure n°2). Avec pratiquement 16 GW_c installés fin 2009 l'union européenne contribuait à hauteur de 70% de la capacité PV dans le monde.

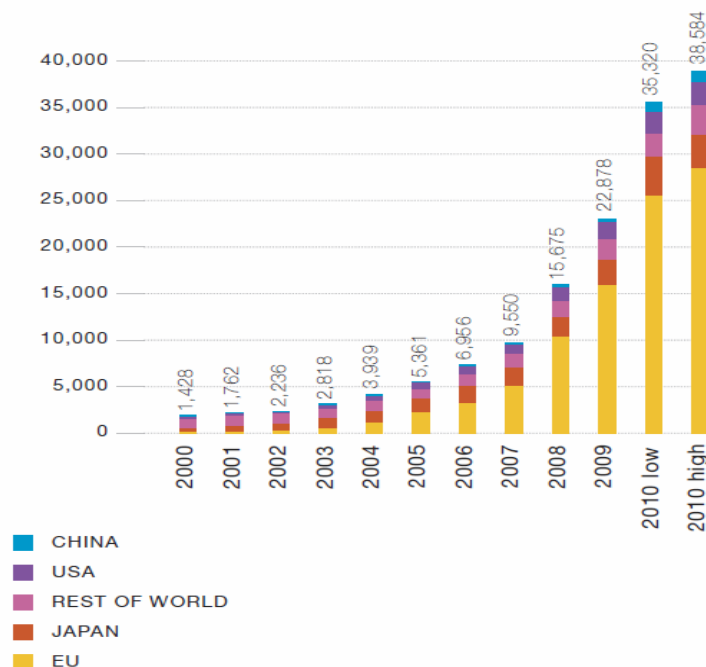


Figure 2 : Capacité PV installée cumulée en MW au cours du temps [4].

Une telle évolution du marché PV n'est possible qu'à condition de l'aide de l'état avec l'établissement de tarifs de rachat de l'électricité produite. En effet, la France propose de racheter l'électricité produite à des tarifs de plus de cinq fois le prix de l'électricité nucléaire [5].

A l'heure actuelle, le silicium (Si) cristallin (c-Si) représente environ 85% du marché PV (figure n°3). Bien que le matériau Si ne soit techniquement pas le mieux adapté à la conversion PV, il a l'avantage d'être un matériau très abondant. Le Si est en effet le deuxième élément de la croûte terrestre.

Le PV à concentration est la technologie qui donne les rendements de conversion les plus élevés [6] : 40% à l'échelle du laboratoire contre environ 30% en production. Cette technologie utilise des matériaux semi-conducteurs III-V (III^e et V^e colonne du tableau périodique des éléments) de type multi-jonction Arsenic (V) Gallium (III). L'utilisation de ces matériaux permet de convertir une plus grande partie du spectre solaire par rapport au silicium. Les inconvénients de cette technologie sont qu'elle ne fonctionne qu'avec un rayonnement solaire direct et qu'un système performant de « tracking » doit toujours orienter précisément le module en direction du soleil.

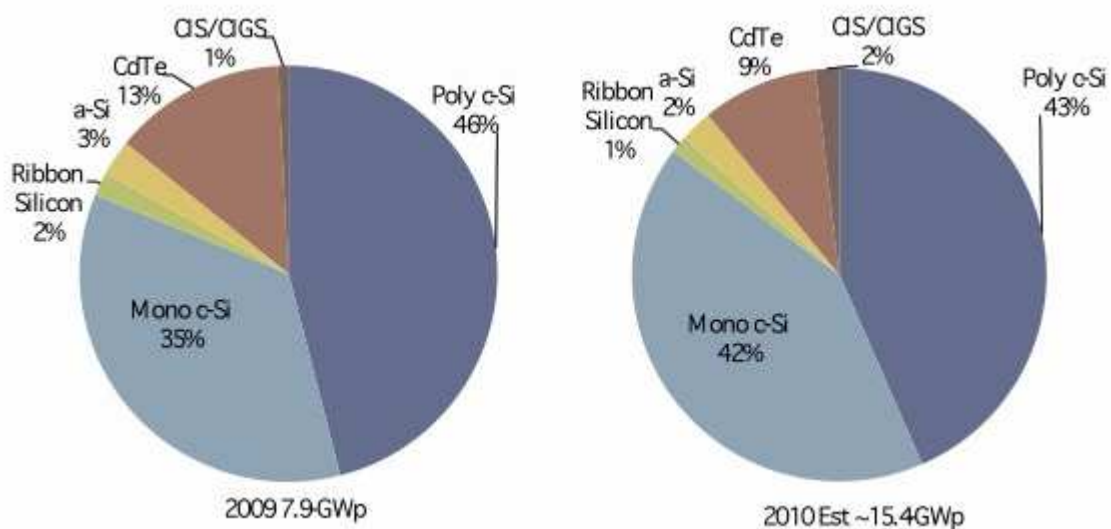


Figure 3: Répartition des différentes technologies de cellules solaires en 2009 et 2010 [7].

La technologie des couches minces consiste quant à elle à déposer des couches extrêmement fines de matériau photosensible sur des substrats bas coût comme du verre ou du plastique par exemple. Des rendements de conversion plus faibles que sur c-Si sont obtenus avec ce type de technologie. Ceux-ci varient entre 6 et 12%. Cependant le faible coût de

production des modules en couches minces vient contrebalancer les faibles rendements de conversion obtenus. Le cout de production estimé est de 0.75 – 1.75 \$/W selon le type de technologie utilisée contre 1.10 – 1.35 \$/W pour le silicium cristallin [8]. Trois types de modules à base de couches minces sont actuellement disponibles sur le marché. Parmi ceux-ci, il y a le Si amorphe hydrogéné (a-Si:H : 1.00 – 1.25 \$/W), le Cuivre Indium (Gallium) Sélénium (CI(G)S : 1.25 – 1.75 \$/W) et le Tellure de Cadmium (CdTe : 0.75 – 1.00 \$/W). La part de marché de la technologie des couches minces sera de plus en plus importante dans les années à venir selon l'EPIA (European Photovoltaic Industry Association) [9].

La technologie c-Si bénéficie des nombreuses années de recherche effectuées dans le domaine de la microélectronique. Les propriétés de ce matériau sont donc particulièrement bien connues et cela explique la maturité de la technologie c-Si. Les rendements de conversion en production sont de 14 % à 17 % pour les cellules réalisées sur Si multicristallin (mc-Si) et varient entre 17 % et 19 % sur Si monocristallin (sc-Si) [6]. Sanyo et Sunpower font figure d'exception (tableau n°1) en produisant des cellules à des rendements de conversion respectifs de 23.0 % et 24.2 % sur silicium de type n et sur grande surface. Sanyo utilise la technologie à hétérojonction silicium entre le silicium amorphe hydrogéné et le silicium cristallin. L'avantage du procédé est que de très faibles recombinaisons de surface sont obtenues tout en utilisant un procédé basse température (200°C). Sunpower utilise la technologie IBC (Interdigitated Back Contacts) qui leur permet d'éliminer l'ombrage induit par les métallisations et ainsi d'obtenir des courants élevés.

Tableau 1 : Etat de l'art des rendements de conversion obtenus selon le type de technologie.

Substrat	Laboratoire	Type	Surface (cm²)	Rendement (%)
<i>c-Si</i>	UNSW - PERL	P	4.0	24.7 [10]
<i>c-Si</i>	Sunpower - Cz	N	155.1	24.2 [11]
<i>c-Si</i>	Sanyo - HIT	N	100.4	23.0 [12]
<i>mc-Si</i>	Mitsubishi	p	217.7	19.3 [13]
<i>Tandem</i> <i>GaInP/GaAs/GaInAs</i>	Sharp	III-V	0.9	35.8 [14]
<i>GIGS</i>	ZSW Stuttgart	-	0.5	20.3 [15]
<i>CdTe</i>	NREL	-	1.0	16.7 [16]

Les coûts de fabrication d'un module PV peuvent se répartir en trois parties distinctes (figure n°4) :

- **Elaboration du matériau** : Si charge, cristallisation du lingot et sciage.
- Fabrication des cellules.
- Mise en module.

Les enjeux majeurs de la filière Si pour lui permettre de rester compétitive sont de réduire le coût de fabrication des cellules et d'augmenter le rendement de conversion. C'est au niveau de l'élaboration du matériau que la réduction des coûts peut s'avérer particulièrement importante. La figure n°4 montre que la contribution du silicium charge et de la plaquette de silicium (cristallisation + découpe) représente pratiquement 50% du cout du module. Plusieurs pistes sont actuellement à l'étude :

- Minimiser les déchets de matière première en réduisant l'épaisseur des fils de découpe.
- Le tirage de rubans à partir du bain de Si en fusion évitant ainsi les déchets produits par le sciage [17].
- **L'utilisation d'une charge de Si de qualité moindre dite de « qualité solaire » (SoG : Solar Grade).**

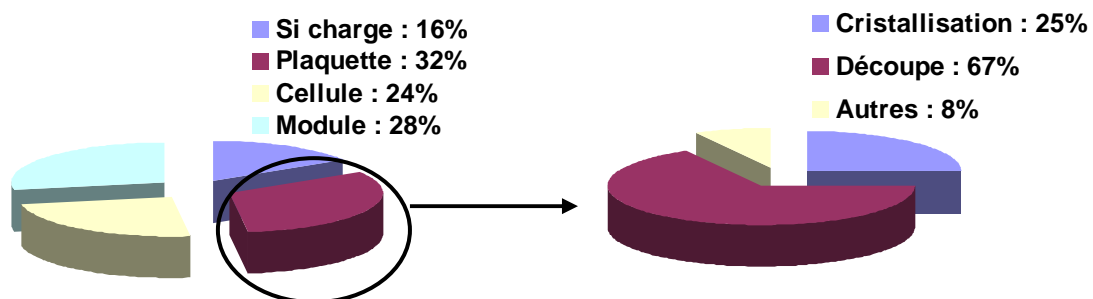


Figure 4 : Répartition des coûts de fabrication d'un module PV (gauche) et d'une plaquette (droite) [18].

Les charges actuellement utilisées pour réaliser les lingots mc-Si sont de pureté très élevée. Le procédé de purification pour obtenir un tel Si dit de qualité électronique (EG) comporte un passage par l'état gazeux et l'utilisation de gaz chlorés. En outre, le budget thermique de ces méthodes de purification est très élevé puisqu'il y a passage par l'état gazeux. De plus, l'utilisation de gaz chlorés peut s'avérer dangereuse envers l'environnement si ces gaz ne sont pas retraités. La Chine par exemple (entreprise Leshan Kelixin Chemical Industry [19]) valorise les sous-produits chlorés en les retraitant sous forme d'alkoxysilane en vue d'autres applications (peintures, traitements des produits électrochimiques).

C'est pourquoi il est nécessaire de revoir les spécifications en termes d'impuretés de la charge utilisée pour fabriquer les lingots de Si ainsi que de la technique de purification. La création d'une filière de production de Si adaptée aux besoins du PV s'impose alors. Ce Si contiendra plus d'impuretés dopantes et métalliques. La profession n'arrive toutefois pas encore à s'accorder sur les spécifications en termes de pureté de ce SoG-Si. Des procédés de purification alternatifs aux procédés de purification traditionnels ont vu le jour. Au niveau national, il y a le projet PHOTOSIL qui utilise une purification du Si par voie métallurgique. Cette méthode permet donc de **diminuer le budget thermique et l'impact environnemental est réduit.**

Les procédés standards de fabrication de cellules sont particulièrement bien adaptés à ce type de matériau avec l'utilisation de Si de type p (*p*-Si). Dans le procédé standard de fabrication sur *p*-Si, les effets getter développés par la diffusion phosphore (P) et l'alliage aluminium-Si (Al-Si) permettent de piéger les impuretés métalliques présentes dans le volume. La couche anti-reflet (CAR) en nitrure de Si hydrogéné (SiN:H) permet également de passiver en volume le matériau grâce à l'hydrogène (H) qu'elle contient. Il est à noter que des rendements de conversion supérieurs à 18.0% sur du silicium de type p purifié par voie métallurgique sont actuellement obtenus en production [20].

Bien que les premières cellules PV dans les années 1950 étaient fabriquées sur silicium de type n, l'explication probable qui a poussé à développer la technologie « standard » sur *p*-Si est que ce matériau est moins sensible aux radiations cosmiques [21] que le Si de type n (*n*-Si). En effet les cellules PV ont été développées à la base pour équiper les satellites. La baisse continue du prix du PV fait qu'actuellement la quasi-totalité de la production est destinée à des applications terrestres. De ce fait, le *n*-Si mérite une attention particulière. Premièrement, c'est avec du *n*-Si que les rendements de conversion maximums sont obtenus sur c-Si de grande surface (tableau n°1). De plus des rendements de conversion de 19.9% ont récemment été obtenus en production sur une architecture de cellule similaire à l'architecture standard sur silicium de type p [22]. Ensuite, ce matériau possède des avantages de taille par rapport au *p*-Si qui sont :

- **Une sensibilité moindre à la plupart des impuretés métalliques.**
- **Une faible variation de la durée de vie avec le niveau d'injection.**
- **La dégradation sous éclairnement (Light Induced Degradation : LID) due à l'activation de complexes Bore-Oxygène (BO) est moindre.**

C'est avec ces trois arguments de poids que ce travail de thèse prend tout son sens. En effet ces trois années de recherche ont consisté à investiguer le potentiel du n -Si en vue de son application sur des substrats de type SoG pour applications PV. Il est également étonnant de constater le peu de données disponibles dans la littérature concernant ce matériau.

Plan de l'étude

Le premier chapitre s'attache tout d'abord à décrire les différents procédés de purification et de cristallisation du silicium. Un accent particulier sera mis sur le degré de pureté et la dépense énergétique nécessaire à l'élaboration du matériau pour chaque étape. Le compromis entre le degré de pureté et le coût de fabrication du silicium purifié par voie métallurgique permettra de mieux comprendre son intérêt pour des applications photovoltaïques. La seconde partie de ce chapitre, basée sur des études de simulation a pour objet de comparer le comportement du silicium de type n et du silicium de type p par rapport à deux impuretés métalliques particulièrement abondantes dans le silicium purifié par voie métallurgique : le fer et le chrome. Cette étude de simulation permettra de vérifier les avantages du silicium de type n au silicium de type p, à savoir la moindre sensibilité aux impuretés métalliques ainsi que la faible dépendance de la durée de vie avec niveau d'injection.

Le second chapitre présente tout d'abord les principes physiques de base nécessaires à la conversion photovoltaïque de l'énergie. Une attention particulière sera portée à la description de la jonction p-n et son comportement sous illumination. Dans un second temps, ce chapitre présente les étapes de procédé nécessaires à l'élaboration d'une cellule photovoltaïque standard sur silicium de type p pour ensuite présenter l'architecture de cellule sur silicium de type n. Les limitations liées aux étapes de procédé seront également abordées. Ce chapitre présente également les différents outils de caractérisation utilisés dans ce travail de thèse.

Le troisième chapitre permet d'entrer dans le cœur de ce travail de thèse. Ce chapitre est consacré à l'étude de propriétés électriques de différents lingots de silicium multicristallin de type n. Quatre lingots de silicium sont portés à l'étude :

- qualité électronique non compensé faiblement dopé au phosphore.
- qualité électronique non compensé fortement dopé au phosphore.
- qualité électronique compensé et fortement dopé au bore et au phosphore.
- qualité solaire purifié par voie métallurgique.

Le but étant de comprendre l'influence des impuretés dopantes et métalliques sur les caractéristiques électriques du matériau. Ainsi, le niveau de dopage, l'effet de la compensation et les impuretés métalliques que l'on retrouve typiquement sur les lingots de

silicium purifié par voie métallurgique pourront être mieux compris. Dans un second temps, ce chapitre s'intéresse à l'impact des étapes de procédé sur les qualités électriques du matériau de type n purifié par voie métallurgique via des mesures de durée de vie des porteurs de charge. Enfin, ce chapitre présente des études de simulation sur des cellules de silicium de type n pour comprendre l'influence des caractéristiques électriques (durée de vie des porteurs de charge, niveau de dopage, mobilité) et de la concentration en impuretés métalliques sur les performances cellule. Grace aux résultats de simulation présentés, il sera possible d'évaluer les performances des cellules photovoltaïques réalisées sur les quatre lingots portés à l'étude dans ce chapitre.

Le quatrième chapitre est destiné à répondre à la problématique de ce travail de thèse quant au potentiel de la performance des cellules PV réalisées sur du silicium de type n purifié par voie métallurgique. Tout d'abord sera présentée l'optimisation du procédé de fabrication sur silicium monocristallin pour passiver l'émetteur bore. Ensuite sera abordée la problématique du court-circuit (shunt) observé sur les cellules PV lors de l'application du procédé de fabrication sur silicium multicristallin. Enfin, ce chapitre traite des critères que le silicium de type n de qualité solaire purifié par voie métallurgique devra remplir dans le but d'obtenir les cellules PV les plus performantes.

Le cinquième chapitre traite des différentes conditions auxquelles les cellules photovoltaïques réalisées seront soumises lorsque placées en module. Ce chapitre vise également à investiguer les différents avantages du silicium de type n au silicium de type p.

Tout d'abord, sera étudiée la dégradation sous éclairement via l'activation des complexes BO_{12} sur des plaquettes d'un lingot de silicium de type n Cz compensé B-P. La dégradation sous éclairement des performances cellule en fonction de la position de ce même lingot sera quantifiée. Ensuite sera quantifiée la dégradation sous éclairement de cellules réalisées à différentes positions d'un lingot de silicium de type n de qualité solaire purifié par voie métallurgique et présentant des concentrations en bore et en phosphore similaires au lingot Cz compensé B-P.

La deuxième partie de ce chapitre s'intéresse au comportement des cellules sous différentes intensités lumineuses et différentes températures. Cette deuxième partie se focalisera notamment aux variations du J_{cc} en fonction de l'éclairement et du V_{co} en fonction de la température. Un accent particulier sera mis sur la comparaison entre cellules de type p et de type n.

Finalement ce chapitre s'intéresse au comportement des cellules en inverse, en identifiant le phénomène physique qui intervient dans le claquage des cellules. L'influence du dopage net sur les caractéristiques inverses des cellules sera également étudiée.

Bibliographie de l'Introduction

- [1] Site internet du CEA, www.cea.fr, consulté le 16 mai 2011.
- [2] TOTAL, Rapport environnement et société. « Transition énergétique : la vision de Total à l'horizon 2020-2030 ». 2008.
- [3] BP energy outlook 2030. London, january 2011.
- [4] "Solar generation 6. Solar photovoltaic electricity empowering the world" European Photovoltaic Industry Association (EPIA). 2011.
- [5] Site internet <http://www.photovoltaique.info/Le-tarif-d-achat.html>, consulté le 16 mai 2011.
- [6] M. A. Green, K. Emery, Y. Hishikawa, and W. Warta. "Solar cell efficiency tables (version 37)". Prog. Photovolt: Res. Appl. 2011; 19:84–92.
- [7] "Solar PV's zeitgeist; A plea for pugilism" Paula Mints, February 2011.
- [8] "Competitiveness of Ink-Based Thin-Film Photovoltaics Advantages of ISET's Printed CIGS over Other Current Photovoltaic Technologies". August 2010.
- [9] "Solar Generation V – 2008. Solar electricity for over one billion people and two million jobs by 2020." European Photovoltaic Industry Association (EPIA). 2008.
- [10] Zhao J, Wang A, Green MA. 24.5% efficiency silicon PERT cells on MCZ substrates and 24.7% efficiency PERL cells on FZ substrates. Progress in Photovoltaics 1999; 7: 471–474.
- [11] Cousins PJ, Smith DD, Luan HC, Manning J, Dennis TD, Waldhauer A, Wilson KE, Harley G, Mulligan GP. Gen III: improved performance at lower cost. 35th IEEE PVSC, Honolulu, HI, June 2010.
- [12] Maruyama E, Terakawa A, Taguchi M, Yoshimine Y, Ide D, Baba T, Shima M, Sakata H, Tanaka M. Sanyo's challenges to the development of high-efficiency HIT solar cells and the expansion of HIT business. 4th World Conference on Photovoltaic Energy Conversion (WCEP-4), Hawaii, May 2006.
- [13] Niinobe D, Nishimura K, Matsuno S, Fujioka H, Katsura T, Okamoto T, Ishihara T, Morikawa H, Arimoto S. Honeycomb structured multi-crystalline silicon solar cells with 18.6% efficiency via industrially applicable laser-process. 23rd European Photovoltaic Solar Energy Conference and Exhibition, Valencia, Session Reference: 2CV.5.74, 2008.
- [14] Takamoto T, Sasaki K, Agui T, Juso H, Yoshida A, Nakaido K. III-V compound solar cells. SHARP Technical Journal 2010; 100: 1–10.
- [15] http://www.zsw-bw.de/fileadmin/ZSW_files/Infoportal/Presseinformationen/docs/pi11-2010-e_ZSW-Weltrekord-DS-CIGS.pdf.
- [16] Wu X, Keane JC, Dhare RG, DeHart C, Duda A, Gessert TA, Asher S, Levi DH, Sheldon P. 16.5%-efficient CdS/CdTe polycrystalline thin-film solar cell. Proceedings of the 17th European Photovoltaic Solar Energy Conference, Munich, 22–26 October 2001, 995–1000.
- [17] C. Belouet, J. Crystal Growth **82** (1987) 110-116.
- [18] Jeff Nestel-Patt, and Scott Kroeger. "Improving wafering cost of ownership by optimizing mass ingot yield". Component & material, Material technology. InterPV, August 2010.
- [19] Site internet www.industrie.com, consulté le 6 juillet 2011.
- [20] P. Engelhart, B. Barkenfelt, M. Fischer, S. Hörnlein, M. Kauert, C. Klenke, J. Müller, K. Petter, S. Schmidt, A. Schulze, R. Seguin, F. Stenzel, P. Wawer. "Pilot Solar Cell Series with Record Efficiencies Exceeding 18 % on UMG Silicon". Présenté à la 1st SiliconPV, Freiburg, 2011.
- [21] J. Zhao, A. Wang, P. P. Altermatt, M. A. Green, J. P. Rakotoniaina, O. Breitenstein. « High efficiency pert cells on N-type silicon substrates ». Twenty-ninth IEEE photovoltaic specialists conference 2002 : (New Orleans LA, 19-24 May 2002).
- [22] T. Burgers, P. Barton, A. Carr, L. Gao, B. Geerligs, A. Haijiao, X. Jingfeng, P. Venema, A. Vlooswijk, S. Weipeng, H. Zhiyan. « 19.5% Efficient n-Type Si Solar Cells Made in Pilot Production ». Présenté à la 1st SiliconPV, Freiburg, 2011.

Chapitre I : Le silicium de qualité solaire de type n : Enjeux, purification, spécifications, limitations

Ce chapitre présente tout d'abord le procédé standard de purification du silicium de manière à expliquer l'intérêt de la purification du silicium par voie métallurgique. Dans un second temps, cette partie s'intéresse aux limitations en termes de résistivité et de durée de vie qui sont rencontrées sur du silicium purifié par voie métallurgique. Finalement, l'impact de deux impuretés métalliques particulières sur les caractéristiques électriques du matériau : le fer et le chrome sera étudié.

I.1 Le procédé standard de purification et de cristallisation du silicium

I.1.1 La production du silicium métallurgique (MG-Si)

Le silicium, deuxième élément de la croûte terrestre est présent sous forme de silice (SiO_2) contenue dans le sable ou le quartz. Le silicium métallurgique (MG-Si) est obtenu par réduction carbothermique de la silice dans des fours à arc électrique (figure n°5) [1, 2]. Les creusets des fours sont remplis avec du quartz et des matériaux carbonés (réducteurs) puis sont portés à très haute température. La réaction globale de réduction s'écrit :

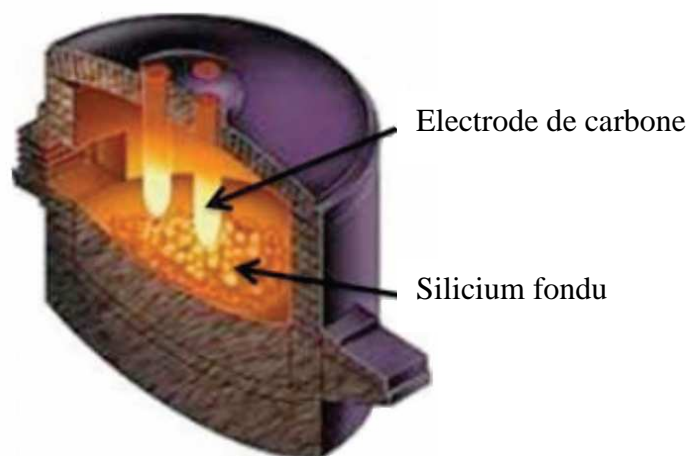
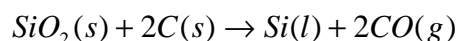
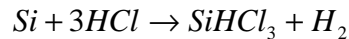


Figure 5 : Four à arc [3].

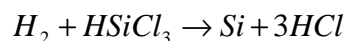
Le silicium en fusion est alors déversé dans des poches puis séparé du laitier avant d'être coulé dans des lingotières. Le silicium ainsi obtenu présentera une pureté typique de 98.5 % et les impuretés présentes proviennent soit des intermédiaires de réaction (SiC(s) , $\text{SiO}_2\text{(s)}$), soit des impuretés contenues dans la matière première (métalliques, carbone, bore et phosphore).

I.1.2 Purification du silicium métallurgique : obtention du silicium électronique (EG-Si)

Pour le silicium à applications microélectroniques, les spécifications en termes d'impuretés sont de l'ordre du ppb at – ppt at (partie par million – milliard atomique). La purification du MG-Si en silicium électronique (EG-Si) s'effectue par voie gazeuse en utilisant des gaz chlorés [1, 4]. Différents procédés existent comme le procédé *Union Carbide* ou le procédé *Ethyl Corporation*, le plus populaire étant le procédé *Siemens*. Dans le procédé *Siemens*, le trichlorosilane (SiHCl_3) est obtenu par hydrochlorination du MG-Si catalysée par le cuivre dans un réacteur à lit fluidisé suivant la réaction :



Les concentrations en bore et en phosphore sont alors réduites à quelques ppb at. Le trichlorosilane est ensuite vaporisé puis injecté avec de l'hydrogène (H_2) dans un réacteur *Siemens* (figure n°6). Le trichlorosilane se décompose sur la surface de filaments chauffés à 1100 °C suivant la réaction :



Le procédé *Siemens* produit du silicium polycristallin d'une très haute pureté mais il est cependant très énergivore. Le silicium électronique obtenu est ensuite cristallisé en lingots.

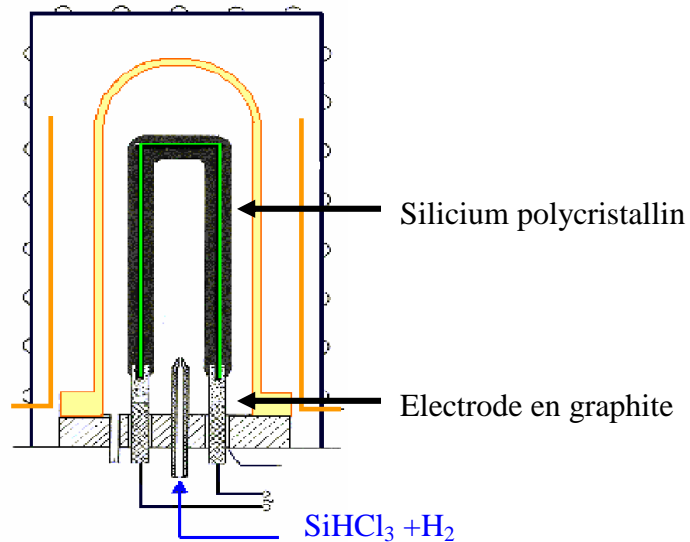


Figure 6 : Réacteur Siemens.

I.1.3 Cristallisation des lingots de silicium

Plusieurs techniques de cristallisation des lingots de silicium existent. Le choix de la technique de cristallisation sera motivé par le budget thermique et influera sur la qualité électrique des lingots réalisés.

Les études effectuées durant cette thèse ont porté sur des plaquettes de silicium Czochralski (Cz), Float Zone (FZ) et multicristallines (mc).

I.1.3.1 Lingots monocristallins

I.1.3.1.1 La méthode de tirage Czochralski (Cz)

Du nom de son inventeur Jan Czochralski (1916), cette technologie [1] mature a l'avantage d'être relativement bas coût. Les cellules photovoltaïques réalisées sur plaquettes Cz – avec celles réalisées sur silicium multicristallin – représentent une part importante de l'industrie PV d'aujourd'hui. Pour produire des lingots Cz, le silicium charge est fondu dans un creuset en quartz. Des dopants (bore et phosphore) peuvent alors être ajoutés pour doper le silicium de type n ou de type p. Un germe de silicium monocristallin avec une orientation cristallographique précise (100) est placé en contact avec la surface du bain en fusion. Le silicium solidifié prend l'orientation cristallographique du germe qui est lentement tiré vers le haut jusqu'à atteindre le diamètre désiré (figure n°7). Ensuite la vitesse de tirage augmente jusqu'à atteindre la vitesse spécifique à laquelle le cristal croît avec le diamètre désiré. Le

cristal obtenu présente une densité de dislocations très faible mais la teneur en oxygène y est élevée avec des concentrations en oxygène interstitiel (O_i) $\sim 10^{17} - 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ [5]. Avec la technologie contacts en face arrière, Sunpower [6] détient le record de rendement de conversion de 24.2 % sur silicium Cz de type n.

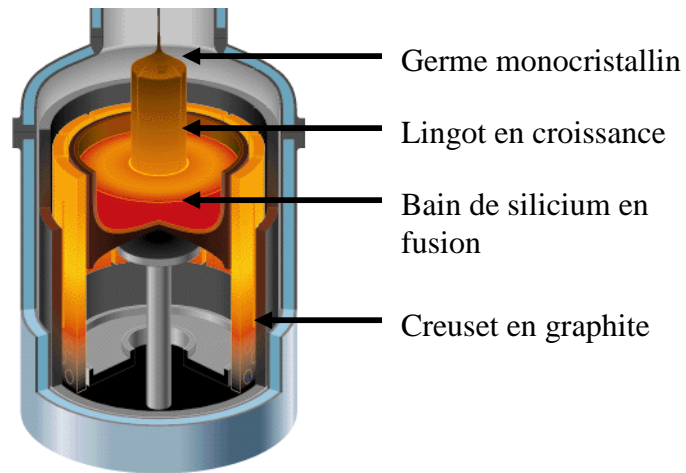


Figure 7 : Technique de tirage Czochralski.

I.1.3.1.2 La méthode de tirage Float Zone (FZ)

La technique de tirage FZ est une alternative à la technique Cz pour produire des lingots de silicium extrêmement purs. Les teneurs en oxygène y sont 10 à 100 fois moins élevées que dans un lingot Cz. La teneur en impuretés métalliques y est également plus faible. Pour produire un lingot FZ, un barreau de silicium polycristallin ultra-pur est passé plusieurs fois dans un anneau à induction qui fait fondre localement le silicium. Un germe monocristallin est placé à une extrémité du barreau de silicium pour débiter la croissance du lingot. La zone fondue déplace avec elle les impuretés puisque celles-ci sont plus solubles dans le liquide que dans le cristal, ce qui a pour effet de purifier le silicium (figure n°8).

L'utilisation de lingots FZ ou Cz pour la production de cellules photovoltaïques présente cependant un inconvénient majeur. Les plaquettes réalisées par cette méthode sont découpées en « pseudo carrés » pour permettre un remplissage optimal des cellules dans le module PV. De plus, le haut et bas de lingot ne peuvent pas être utilisés pour la fabrication de plaquettes. Les pertes matière sont donc assez conséquentes, mais les parties éboutées sont réutilisées pour la cristallisation de nouveaux lingots.

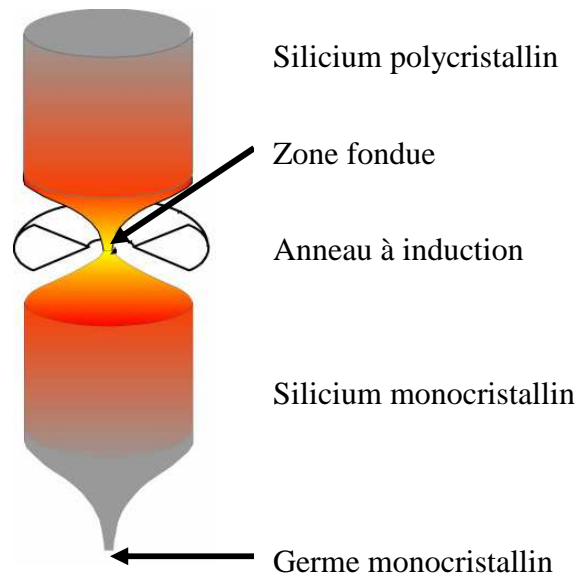


Figure 8 : Technique de tirage Float Zone.

I.1.3.2 Lingots multicristallins

Les lingots de silicium multicristallins (mc-Si) sont produits par solidification unidirectionnelle d'un bain de silicium en fusion [1, 7]. Le principe peut être résumé de la manière suivante : la charge de silicium est fondue dans un creuset, puis un gradient de température vertical permet la cristallisation avec le déplacement de l'interface liquide / solide de bas en haut. Cette méthode a également pour effet de purifier le silicium lors de la cristallisation, puisque les impuretés métalliques notamment, plus solubles dans la phase liquide vont être ségréguées vers le haut de lingot. Deux technologies de fabrication de mc-Si peuvent être employées, le procédé *Bridgman* et le procédé *block-casting*.

Le procédé *Bridgman* utilise un creuset en quartz avec un revêtement de nitrure de silicium (Si_3N_4) dans lequel le silicium est fondu (figure n°9). Le creuset est ensuite tiré vers le bas pour cristalliser le silicium.

Le procédé *block-casting* diffère du procédé *Bridgman* puisque le silicium est tout d'abord porté à fusion dans un creuset en quartz puis le mélange est versé dans un second creuset où a lieu la cristallisation.

Après découpe, les plaquettes réalisées par cette méthode sont carrées, ce qui présente un avantage pour la mise en module. Le nombre de plaquettes réalisées est très élevé puisque des lingots de 650 à 800 kg sont obtenus en une seule cristallisation. Mitsubishi Electric a

obtenu un rendement de conversion de 19.3 % [8] sur mc-Si avec la texturation « nid d'abeille ».



Figure 9 : Creuset de quartz employé pour réaliser des lingots mc-Si [7].

I.1.4 Découpe des lingots

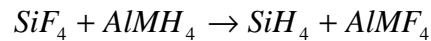
Les lingots cristallisés sont ensuite découpés dans le sens de la hauteur pour former des briquettes qu'on vient placer dans une scie à fil [1]. L'opération s'effectue en présence de *slurry*, un liquide contenant des particules abrasives (SiC, diamant) en suspension. Le sciage des plaques engendre une perte de matière d'environ 50 %. Les plaquettes ont une épaisseur finale d'environ 200 μm et présentent une surface perturbée du point de vue cristallographique (zone écrouie) qu'il conviendra de graver avant la fabrication des cellules.

I.2 La voie métallurgique de purification du silicium

Pour arriver à diminuer les coûts de fabrication d'un module PV, il convient d'agir sur l'ensemble des étapes de sa fabrication. La simplification du procédé de purification du MG-Si est une solution intéressante. Le silicium EG qui est produit par le procédé de purification *Siemens* est avant tout destiné à l'industrie de la microélectronique et présente un degré de pureté élevée (9N = 99.999 999 9 % pour la purification *Siemens* contre \sim 6N = 99.999 9 % pour le silicium purifié par voie métallurgique). À part les technologies de fabrication de cellules visant à obtenir de très hauts rendements de conversion comme l'hétérojonction de Sanyo ou l'IBC de SunPower, le silicium pour applications PV ne nécessite pas un degré de pureté aussi élevé. Ainsi des procédés de purification visant à augmenter la vitesse de

production de silicium polycristallin ont été développés. C'est le cas du procédé *Fluidized Bed Reactor* développé par la Ethyl Corporation ou du procédé *Vapour to Liquid Deposition* de Tokuyama.

Le procédé *Fluidized Bed Reactor* [1], contrairement aux procédés standard n'utilise pas de MG-Si (cf. I.1.1) comme matériau de départ pour la production de silane. Il utilise du tétrafluorosilane (SiF_4), déchet de l'industrie des engrais disponible par milliers de tonnes chaque année et représente potentiellement un matériau de départ très bas coût. Le SiF_4 est alors hydrogéné en monosilane (SiH_4) par des métaux hybrides comme l'aluminium (Al) le lithium (Li) ou le sodium (Na) aluminium :



Le monosilane est alors décomposé thermiquement en silicium polycristallin en utilisant des germes sphériques de silicium dans un réacteur à lit fluidisé entretenu par un flux de silane et d'hydrogène (figure n°10).

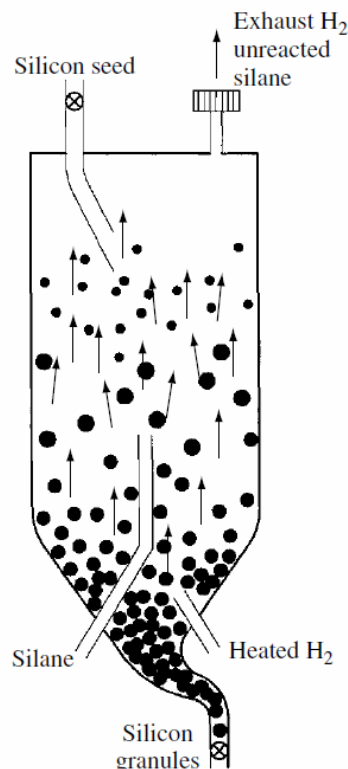


Figure 10 : Représentation schématique d'un réacteur à lit fluidisé pour la production de silicium polycristallin.

Les unités de production de silicium polycristallin nécessitent cependant des investissements importants, elles consomment beaucoup d'énergie et la main d'œuvre doit être hautement qualifiée.

La purification par voie métallurgique consiste à traiter directement le MG-Si en s'affranchissant du passage par la voie gazeuse. Les différents procédés qui ont été développés combinent en général des étapes de fusion solidification pour diminuer la concentration en impuretés avec des étapes de traitement plasma, de traitement du laitier, de lessivage acide ou de canon à électron. Le matériau obtenu à l'issue des étapes de purification est appelé silicium métallurgique amélioré (UMG-Si pour Upgraded Metallurgical Grade Silicon).

I.2.1 Loi de Scheil – Ségrégation des impuretés

La purification du silicium par solidification directionnelle permet d'éliminer les impuretés par ségrégation. En effet, lors de la solidification du silicium, la concentration en impuretés dans la phase solide est généralement beaucoup plus faible que dans la phase liquide. Le coefficient de ségrégation (k_0) est défini comme le rapport, à l'équilibre, des concentrations en impuretés entre la phase solide (C_s) et la phase liquide (C_l). Dans le cas de la solidification directionnelle, un coefficient de ségrégation effectif (k_{eff}) est employé et permet de prendre en compte les imperfections du brassage. Le coefficient k_{eff} dépend de la vitesse de solidification (v), de la diffusivité des impuretés dans la phase liquide (D) et de l'épaisseur de l'interface entre la phase solide et la phase liquide [9]. Le coefficient k_{eff} s'écrit :

$$k_{eff} = \frac{k_0}{k_0 + (1 - k_0) \exp(-v\delta / D)} \quad (I.1)$$

L'équation de Scheil permet de connaître l'évolution de la concentration en impuretés le long de la partie solidifiée :

$$C_s = k_{eff} \cdot C_0 (1 - x)^{(k_{eff}-1)} \quad (I.2)$$

C_0 correspond à la concentration initiale de l'impureté dans la charge et x correspond à la fraction solidifiée. L'équation de Scheil prend en compte un volume fixe de liquide à solidifier. Cette technique de purification est particulièrement efficace pour les impuretés présentant un faible coefficient de ségrégation dans le silicium. On peut citer le fer et le

chrome, dont les coefficients de ségrégation respectifs sont de $6.4.10^{-6}$ et de $1.1.10^{-5}$ [10]. Les impuretés dopantes comme le bore et le phosphore présentent des coefficients de ségrégation de 0.8 et 0.35 et il sera difficile de les éliminer par ségrégation. La figure n°11 représente l'évolution des concentrations relatives en fer et en bore en fonction de la fraction solidifiée de silicium. A l'issue de la solidification, la dernière portion solidifiée sera très riche en impuretés qui seront éliminées par découpe.

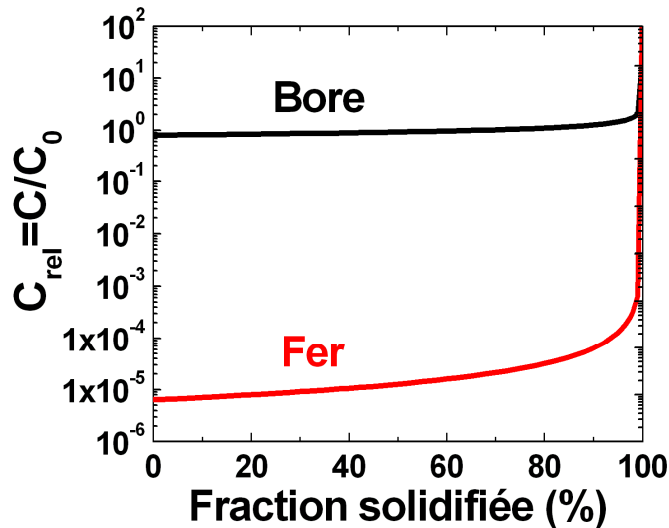


Figure 11 : Evolution de la concentration relative du bore et du fer selon la loi de Scheil en fonction de la fraction solidifiée.

La loi de Scheil permet l'ajustement des concentrations en atomes dopants (bore, phosphore) dans la charge à cristalliser pour obtenir les spécifications de lingots souhaitées. Cela nécessite néanmoins une très bonne maîtrise de la technique de cristallisation au risque de modifier les coefficients de ségrégation (formule (I.1)) des impuretés.

I.2.2 Procédés métallurgiques de purification du silicium

Alors que les méthodes de purification par voie chimique sont matures, la purification par voie métallurgique connaît un intérêt grandissant dans la communauté PV. La consommation énergétique peut être réduite de plus de cinq fois par rapport à la voie *Siemens* qui est estimée à 200 kWh/kg [11]. De plus, la voie métallurgique n'utilise pas de gaz chlorés. Cette partie présente différentes techniques de purification par voie métallurgique.

I.2.2.1 Le projet PHOTOSIL

Le projet français *Photosil* [12] a pour objectif de produire du silicium charge UMG à des coûts inférieurs à 15 €/kg et des lingots de silicium multicristallin à des coûts inférieurs à 35 €/kg. A titre de comparaison, le coût du silicium charge polycristallin produit par la voie *Siemens* est actuellement de l'ordre de 30 \$/kg. Le procédé *Photosil* se décompose en quatre étapes :

1) Le MG-Si liquide issu de la réduction carbothermique de la silice subit directement un traitement de ségrégation. Le matériau est appelé UMG-1. Cette étape permet d'éliminer une grande quantité d'impuretés métalliques, mais aussi des atomes de phosphore.

2) L'UMG-1 est ensuite fondu dans un four à induction puis transféré dans un creuset de ségrégation où il subira une solidification directionnelle. Le taux d'impuretés diminue encore, la concentration en fer par exemple est diminuée d'un facteur 20.

3) Le silicium UMG-2 obtenu est ensuite soumis à une purification par torche plasma [13]. Un plasma réactif d'argon est soufflé sur la surface du bain de silicium en fusion. L'addition d'oxygène (O_2) et d'hydrogène (H_2) dans le plasma permet l'élimination par volatilisation d'impuretés, comme le bore, difficiles à extraire lors des étapes de ségrégation (figure n°12).

4) Le silicium en fusion est alors transféré soit dans un creuset de cristallisation pour obtenir des lingots mc-Si, soit solidifié.

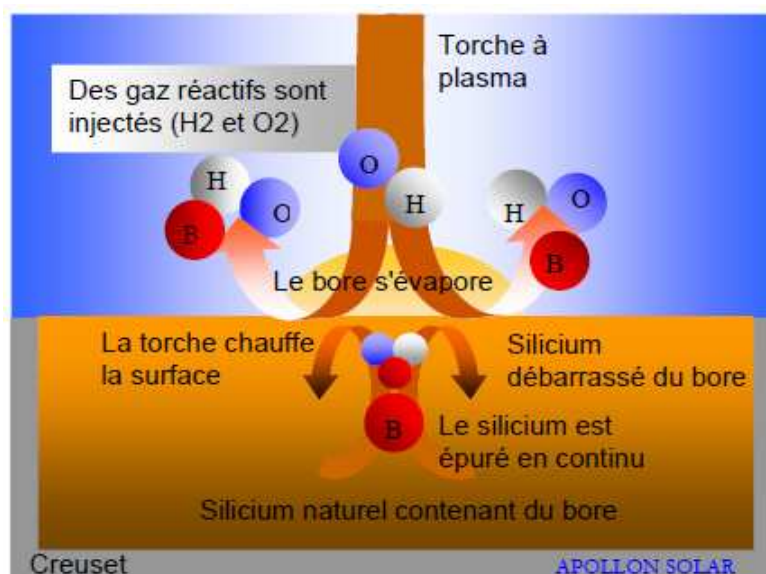


Figure 12 : Illustration de la purification par torche plasma [14].

Des rendements de conversion approchant 16 % [15] ont été obtenus sur des plaquettes de silicium multicristallines issues du projet *Photosil*.

I.2.2.2 Le procédé Elkem

Géant de la production de silicium métallurgique, *Elkem* [11] a développé un procédé de purification dont la consommation énergétique est estimée à 15 kWh/kg. Le procédé consiste à effectuer un raffinage pyro-métallurgique du laitier du MG-Si. Le MG-Si est coulé puis solidifié avant de subir un lessivage hydro-métallurgique basse température par des solutions acides et alcalines. Finalement, le silicium est fondu puis cristallisé en lingots. La capacité de production d'Elkem est estimée à 6000 MT / an [16].

I.2.2.3 Le procédé Kawasaki Steel

Ce procédé utilise un traitement de fusion par canon à électron pour éliminer le phosphore additionné à un traitement plasma pour éliminer le bore [17, 18]. Deux étapes de solidification directionnelle permettent l'élimination des impuretés métalliques. L'application de la torche plasma permet de diminuer la concentration en bore de 35.7 ppmw à 0.4 ppmw, résultat obtenu sur ligne pilote

Bien d'autres procédés de purification par voie métallurgique sont actuellement à l'étude. On peut citer le projet européen *SOLSILC* qui concentre ses efforts sur la pureté des matériaux utilisés pour la réduction carbothermique de la silice. L'utilisation de quartz ultra-pur et de noir de carbone permet de réduire les concentrations en bore et en phosphore. D'autres procédés utilisent également la dissolution électrochimique du quartz ou encore différentes techniques de fusion par faisceau d'électron.

I.2.2.4 Spécifications du silicium purifié par voie métallurgique pour la fabrication de cellules PV

Les voies métallurgiques de purification du silicium citées précédemment conduisent à un matériau dit « compensé », c'est-à-dire contenant à la fois du bore et du phosphore. De nombreuses impuretés, i. e. près de la moitié du tableau périodique seront également présentes à l'état de traces. La quantité de ces impuretés dépendra alors du nombre d'étapes de

purifications et / ou du temps de traitement. Dans le cas de la purification *Photosil* par exemple, si la teneur en impuretés du silicium UMG-2 est estimée trop importante, une troisième étape de ségrégation par solidification directionnelle peut être effectuée. Il faut cependant être prudent en effectuant ce genre d'opération puisque la consommation énergétique s'en trouve augmentée.

Malgré la présence d'impuretés (métalliques notamment) qui peuvent affecter la qualité du matériau, des rendements de conversion de 16.0 % à 18.0 % sont obtenus par différents acteurs du PV sur silicium purifié par voie métallurgique [15, 22, 23]. Les études portent essentiellement sur silicium de type p dopé au bore. Le bore a l'avantage de présenter un coefficient de ségrégation proche de 1, ce qui fait que les lingots de silicium de type p présentent un dopage quasi constant contrairement au silicium de type n comme on le verra dans la partie I.3.2.

La tendance actuelle est à la diminution de la concentration en atomes dopants (bore et phosphore) dans la charge à cristalliser. Les raisons principales sont :

- De limiter la dégradation sous éclairement (LID pour Light Induced Degradation) induite par l'activation de complexes BO_{i2} [19, 20].
- Un meilleur contrôle de la résistivité des lingots réalisés.

Le phénomène de LID qui sera détaillé dans la partie I.4.2.4 et dans le chapitre V. Il peut induire une dégradation importante du rendement de conversion : jusqu'à 10% relatif sur silicium Cz non compensé dopé au bore [21]. La réduction d'atomes de bore permettra alors de limiter la concentration de complexes BO_{i2} .

Lors de la conférence EUPVSEC (European Photovoltaic Solar Energy Conference and Exhibition) de Valence (2010), l'industriel CALISOLAR a présenté un rendement de conversion maximum de 17.0% avec une LID négligeable. La charge de silicium contenait 0.3 ppmw de bore et 0.6 ppmw de phosphore.

Le Fraunhofer ISE [22] obtient des rendements de conversion de 17.4% après dégradation sous éclairement (rendement de conversion avant dégradation ~ 18.0%). La charge de silicium utilisée était cependant un mélange de 33% de silicium purifié par voie métallurgique (*Elkem*) avec une charge EG-Si. Ce mélange leur permet d'obtenir des résistivités supérieures à 1.0 $\Omega\cdot\text{cm}$. Il faut également préciser que ce lingot a été cristallisé par la technique Cz.

L'industriel Q-Cells [23] obtient des rendements de conversion record de 18.0%. La charge utilisée n'est cependant pas précisée et la LID mesurée est négligeable.

Le consortium PHOTOSIL [15] fait figure d'exception en cristallisant une charge de silicium contenant 2.3 ppmw de bore et 5.0 ppmw de phosphore, c'est-à-dire environ une décade plus élevée en impuretés dopantes que les autres acteurs du PV. Des rendements de conversion de 15.9% ont été obtenus. La LID n'est cependant pas précisée.

I.3 Limitation des propriétés électriques

Bien que leur pureté s'élève généralement à la ppm (10^{-6}), les lingots de silicium issus de la purification par voie métallurgique présentent des grandes concentrations en impuretés dopantes et métalliques. Cette partie présente l'influence de ces différentes impuretés sur les propriétés électriques du matériau.

I.3.1 Limitation de la durée de vie des porteurs de charge dans le silicium cristallin

La durée de vie des porteurs de charge (τ) est le temps qui sépare la recombinaison d'une paire électron-trou de sa génération. Expérimentalement, c'est la durée de vie de recombinaison qui est mesurée. Elle peut être déterminée à partir du taux de recombinaison (U) et s'exprime pour le silicium de type n et de type p :

$$\tau = \frac{\Delta p}{U}, \quad \tau = \frac{\Delta n}{U} \quad (I.3)$$

Δn et Δp sont les concentrations d'électrons et de trous en excès.

Les trois principaux mécanismes qui limitent la durée de vie des porteurs de charge dans un matériau semi-conducteur sont : la recombinaison radiative, la recombinaison Auger et la recombinaison SRH (Shockley Read Hall). Ces recombinaisons interviennent à différents niveaux dans le silicium [2, 24, 25, 26].

I.3.1.1 Recombinaisons radiatives

Ce genre de recombinaisons a principalement lieu dans les semi-conducteurs à bande interdite directe, i. e. le vecteur d'onde pour le maximum de la bande de valence et le minimum de la bande de conduction sont les mêmes. C'est le cas par exemple de l'arséniure

de gallium (GaAs). Les recombinaisons radiatives sont des recombinaisons bande à bande avec l'émission d'un photon ayant une énergie correspondant à la largeur de la bande interdite du matériau. Ce phénomène est mis à profit dans les LED. Les recombinaisons de ce genre ont une faible probabilité de se produire dans le silicium, car il faut qu'un phonon intervienne.

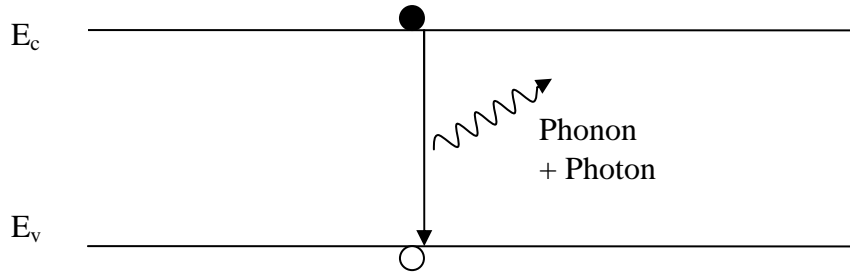


Figure 13 : Schéma illustrant la recombinaison radiative.

Le taux de recombinaisons radiatives dépend de la concentration en électrons (n) et en trous (p) libres et s'exprime :

$$U_{rad} = Bnp \quad (I.4)$$

B est le coefficient de recombinaisons radiatives. La valeur de B pour le silicium est de $3.10^{-15} \text{ cm}^3/\text{s}$ [27]. Avec l'équation (I.3), il est possible de déterminer la durée de vie radiative pour de faibles niveaux d'injection ($\tau_{rad,li}$) et de forts niveaux d'injection ($\tau_{rad,hi}$) :

$$\tau_{rad,li} = \frac{1}{BN_{dop}} \quad \text{et} \quad \tau_{rad,hi} = \frac{1}{B\Delta n} \quad (I.5)$$

N_{dop} est la densité d'atomes donneurs (N_D) ou accepteurs (N_A). Puisque τ_{rad} est proportionnel à l'inverse de la densité de porteurs, τ_{rad} sera constant en condition de faible niveau d'injection, mais diminue en condition de fort niveau d'injection.

I.3.1.2 Recombinaisons non radiatives

I.3.1.2.1 Recombinaisons Auger

Les recombinaisons Auger sont des recombinaisons faisant intervenir 3 particules. Lorsqu'un électron (trou) quitte la bande de conduction (valence) pour se recombiner avec un trou (électron) de la bande de valence (conduction), l'énergie est transférée à un porteur tiers (électron / trou) qui se thermalise ensuite par l'intermédiaire d'un phonon. Ce genre de recombinaison se produit à de forts niveaux de dopage ou de forts niveaux d'injection.

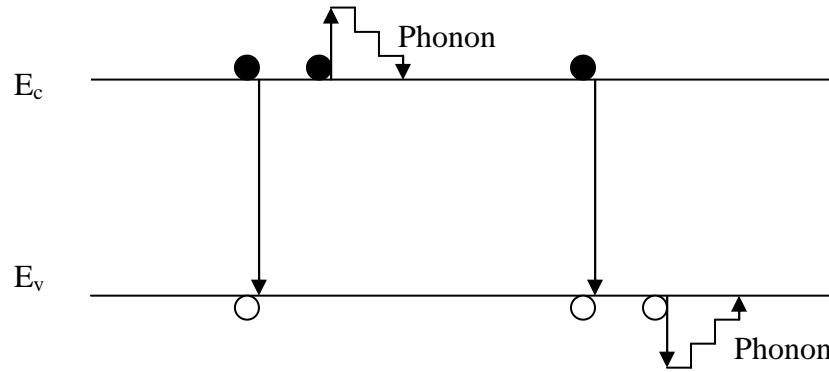


Figure 14 : Schéma illustrant la recombinaison Auger.

Le taux de recombinaisons Auger prend en compte les processus de transfert d'énergie à un électron (*eeh*) et à un trou (*ehh*), avec la somme :

$$U_{Auger} = C_n n^2 p + C_p n p^2 \quad (I.6)$$

C_n et C_p sont les coefficients Auger pour les électrons et les trous. Dans le silicium, ceux-ci valent environ $1.10^{-30} \text{ cm}^6 \text{ s}^{-1}$. Il est alors possible de déterminer les durées de vie Auger à faible et à fort niveau d'injection ($\tau_{Auger,li}$ et $\tau_{Auger,hi}$). Dans le cas du silicium de type n, celles-ci s'expriment :

$$\tau_{Auger,li} = \frac{1}{C_n N_D^2} \quad \text{et} \quad \tau_{Auger,hi} = \frac{1}{(C_n + C_p) \Delta p^2} \quad (I.7)$$

Comme l'expression (I.7) des recombinaisons Auger est proportionnelle à l'inverse de la densité de porteurs au carré ($\tau_{Auger} \sim 1/n^2$), la dépendance avec le niveau d'injection de τ_{Auger} sera plus forte que τ_{rad} . Les recombinaisons Auger deviennent donc prépondérantes à fort niveau d'injection, comme dans le cas par exemple des cellules photovoltaïques à concentration ou dans les régions fortement dopées de la cellule (émetteur).

I.3.1.2.2 Recombinaisons Shockley-Read-Hall (SRH)

Ces recombinaisons, qui sont le mécanisme prépondérant dans le silicium, font intervenir des niveaux pièges dans la bande interdite et le taux de recombinaisons est fonction de la section efficace de capture des électrons et des trous.

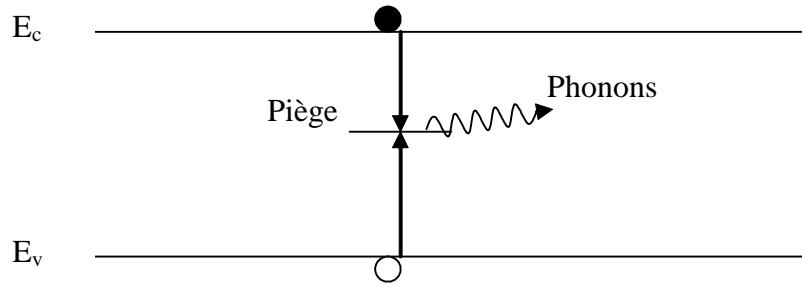


Figure 15 : Schéma illustrant la recombinaison SRH.

La statistique SRH introduite par Hall en 1951 [28] et généralisée par Schockley et Read en 1952 [29] décrit les recombinaisons assistées par la présence de ces pièges dans la bande interdite.

$$\tau_{SRH} = \frac{\tau_{n0}(n_0 + n_1 + \Delta n) + \tau_{p0}(p_0 + p_1 + \Delta n)}{n_0 + p_0 + \Delta n} \quad (I.8)$$

$$\text{Avec : } \tau_{n0} = \frac{1}{\sigma_n v_{th} N_t} \text{ et } \tau_{p0} = \frac{1}{\sigma_p v_{th} N_t} \quad (I.9)$$

σ_n et σ_p sont les sections efficaces de capture des électrons et des trous, N_t la densité de pièges et v_{th} la vitesse thermique des électrons. Les termes n_1 et p_1 de l'équation (I.8) sont définis par :

$$n_1 = N_c \exp\left(-\frac{E_c - E_t}{kT}\right); \quad p_1 = N_v \exp\left(-\frac{E_t - E_v}{kT}\right) \quad (I.10)$$

E_t étant la position du niveau d'énergie dans la bande interdite. Dans le cas du silicium de type n, les durées de vie SRH à faible ($\tau_{SRH,li}$) et à fort niveau d'injection ($\tau_{SRH,hi}$) s'expriment :

$$\tau_{SRH,li} = \tau_{p0}, \quad \tau_{SRH,hi} = \tau_{n0} + \tau_{p0} \quad (I.11)$$

Les équations (I.11) restent valables pour des niveaux d'énergie (E_t) profonds. Pour des niveaux proches de la bande de valence ou de conduction, ces équations sont quelque peu modifiées [2].

I.3.1.3 Durée de vie volumique

La durée de vie volumique est une combinaison des différents mécanismes de recombinaison vus précédemment. Elle s'exprime :

$$\frac{1}{\tau_{vol}} = \frac{1}{\tau_{rad}} + \frac{1}{\tau_{Auger}} + \frac{1}{\tau_{SRH}} \quad (I.12)$$

La figure n°16 représente les durées de vie radiative, Auger, SRH et volumique globale en fonction du niveau d'injection pour une plaquette de silicium type p de 1 Ω .cm. Le comportement de τ_{SRH} , différent de τ_{Auger} et τ_{rad} , implique que ce mécanisme est dominant pour les faibles niveaux d'injection. A partir de $\Delta n = 1.10^{16} \text{ cm}^{-3}$, la durée de vie globale est limitée par les recombinaisons Auger. Le niveau d'injection dans une cellule photovoltaïque en fonctionnement sous une condition standard d'éclairement étant inférieure à 10^{15} cm^{-3} , les recombinaisons SRH dominent et limitent la durée de vie globale (sauf pour les très forts dopages).

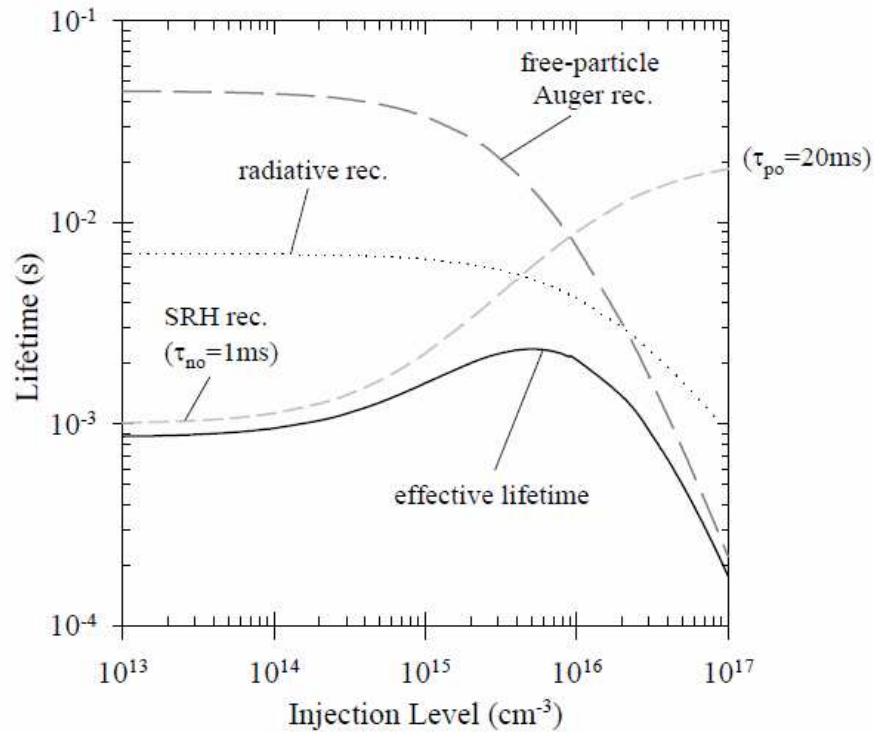


Figure 16 : Evolution des durées de vie SRH, Auger, radiative et effective en fonction du niveau d'injection [26].

I.3.2 Limitation de la résistivité

La résistivité (ρ) permet de quantifier avec quelle force un matériau s'oppose au passage d'un courant électrique. Elle s'exprime en Ω .cm dans le cas du silicium. Avec la mobilité et la durée de vie, la résistivité permet de définir les caractéristiques électriques d'une plaquette de silicium. Elle s'exprime en fonction de la mobilité :

$$\rho = \frac{1}{\sigma} = \frac{1}{q(n\mu_n + p\mu_p)} \quad (\text{I.13})$$

Avec ρ la résistivité, σ la conductivité, q la charge élémentaire de l'électron, n la concentration en électrons, p la concentration en trous et μ_n , μ_p la mobilité respective des électrons et des trous. Dans le cas de semi-conducteurs de type n où $n \gg p$, la résistivité peut tout simplement s'écrire :

$$\rho = \frac{1}{q \cdot n \cdot \mu_n} \quad (\text{I.14})$$

Dans le cas du silicium « compensé », qui contient à la fois des atomes de bore et de phosphore, il conviendra de remplacer n par $n_0 = [P] - [B]$, le dopage net. C'est notamment le cas du silicium purifié par voie métallurgique.

La figure n°17 présente l'évolution des concentrations en bore, phosphore le long d'un lingot théorique déterminé à partir de la loi de Scheil (formule I.2), avec des concentrations C_0 en bore et en phosphore de 1.6 et 11.5 ppmw respectivement. Ces concentrations en bore et en phosphore sont celles du lingot purifié par voie métallurgique présenté dans le chapitre III sur lequel seront fabriquées des cellules PV (chapitre IV). Pour le calcul de la résistivité, les mobilités ont été déterminées à partir du modèle d'Arora [30] prenant en compte la somme des concentrations $[B]$ et $[P]$. Le modèle d'Arora n'est cependant plus valable lorsque le matériau est fortement compensé [31], i.e. des concentrations en bore et en phosphore proches.

La petite variation en $[B]$ le long du lingot est due à son coefficient de ségrégation (k_{eff}) de 0.8, tandis que la forte variation en $[P]$ s'explique par son k_{eff} de 0.35. La résistivité varie de plus d'une décade en passant de 1 $\Omega \cdot \text{cm}$ à pratiquement 0 $\Omega \cdot \text{cm}$ en fin de lingot. Cette forte variation de la résistivité, caractéristique des lingots de silicium de type n est due à la ségrégation des atomes de phosphore en cours de cristallisation. Au contraire, les lingots de silicium de type p dopés au bore présentent une résistivité quasi constante sur la hauteur du lingot, puisque le coefficient de ségrégation du bore est proche de 1.

Les lingots élaborés à partir de charges purifiées par voie métallurgique et contenant des concentrations élevées en dopant, présentent en conséquence des gammes de résistivités très larges et faibles. Ce point constituera une limitation au niveau des performances cellules réalisées sur ce matériau, comme on le verra dans le chapitre IV.

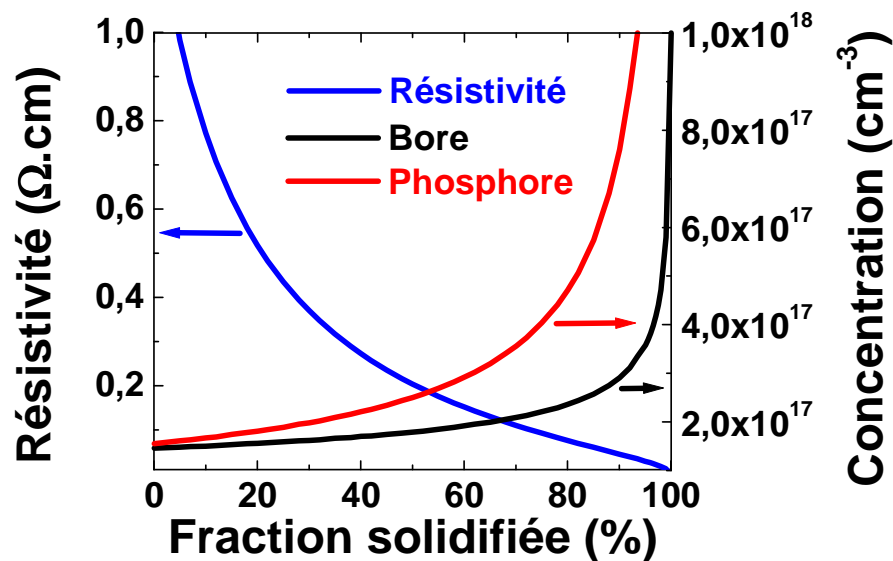


Figure 17 : Evolution des concentrations en bore, phosphore et de la résistivité déterminées à partir de la loi de Scheil en fonction de la fraction solidifiée. $C_0(\text{B}) = 1.6$ ppmw et $C_0(\text{P}) = 11.5$ ppmw correspondent aux concentrations dans la charge du lingot de type n purifié par voie métallurgique du chapitre III.

I.4 Cas de deux impuretés particulièrement nocives : le fer et le chrome

I.4.1 Etat de l'art

Les impuretés métalliques introduisent en général des niveaux d'énergie profonds dans la bande interdite du silicium. Elles favorisent ainsi le mécanisme de recombinaison SRH assisté par des pièges. Comme cela a été vu dans la partie I.3.1.2.2, les pièges sont caractérisés par leur densité (N_t), leur position dans la bande interdite (E_t) et leur section efficace de capture des électrons et des trous (σ_n , σ_p). Le silicium purifié par voie métallurgique et d'une manière générale, le silicium mc-Si sont particulièrement concernés par les impuretés métalliques.

Dans les années 1980, J. R. Davis [10] avait étudié l'influence de différentes impuretés métalliques sur le rendement de conversion de cellules PV monocristallines à base de silicium de type n et de type p (figures n°18 et 19). L'étude de Davis montre que dans le cas du silicium de type p comme dans le silicium de type n, les impuretés ont un comportement néfaste sur le rendement de conversion si elles dépassent une certaine concentration. Certaines

impuretés comme le titane ou le vanadium sont beaucoup mieux tolérées dans le silicium de type n que dans le silicium de type p. Ces impuretés doivent en effet être présentes à des concentrations d'environ une décade supérieure dans le silicium de type n par rapport au silicium de type p pour engendrer des chutes de rendement de conversion similaires.

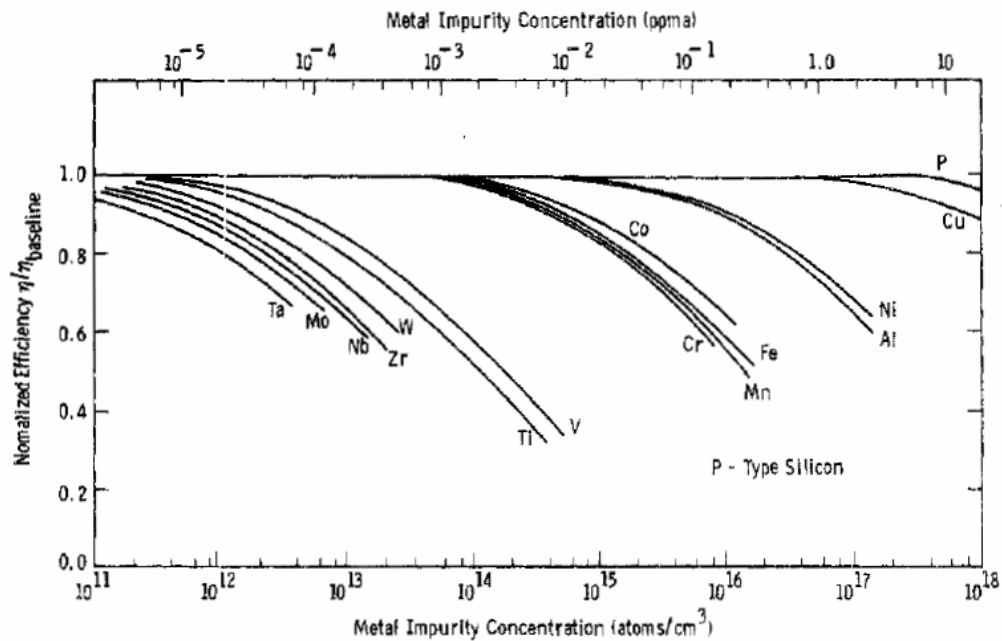


Figure 18 : Evolution du rendement de conversion normalisé en fonction de la concentration en impuretés métalliques pour différentes impuretés [10]. Silicium de type p de 4.0 $\Omega\cdot\text{cm}$.

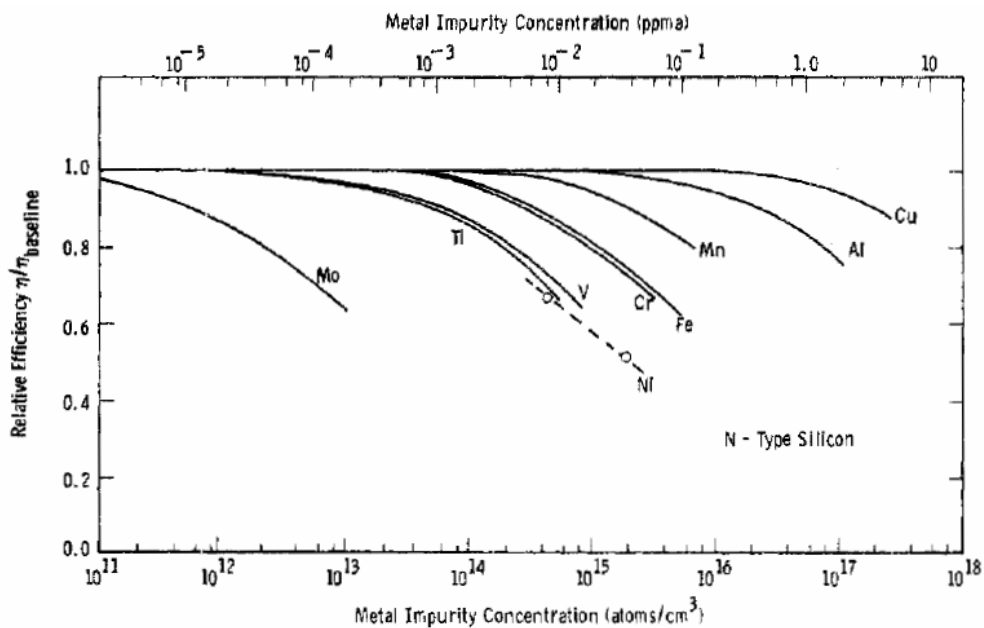


Figure 19 : Evolution du rendement de conversion normalisé en fonction de la concentration en impuretés métalliques pour différentes impuretés [10]. Silicium de type n de 1.5 $\Omega\cdot\text{cm}$.

La figure n°20 représente la position du centre d'énergie et le ratio de section efficace de capture des électrons par rapport aux trous pour différentes impuretés métalliques. Les éléments métalliques des groupes de la classification périodique inférieures ou égale à 8 viennent en général se placer en position interstitielle et introduisent des niveaux d'énergie donneur dans la bande interdite du silicium [32, 33]. L'asymétrie de section efficace de capture des électrons par rapport aux trous s'explique par le fait que c'est un niveau d'énergie donneur (0/+) qui est introduit par ces impuretés. En effet, le niveau donneur alterne entre un état de charge positif (capture des électrons) et neutre (capture des trous) lors d'une recombinaison SRH. Or l'état de charge positif est plus attractif pour les électrons que l'état de charge neutre ne l'est pour les trous ; le silicium de type n sera alors moins sensible que le silicium de type p à ces impuretés métalliques introduisant un niveau d'énergie donneur.

Pour les impuretés dont la position dans le tableau périodique des éléments est supérieure à 8, elles viennent en général se placer en position substitutionnelle. Ces impuretés ont un comportement accepteur et leur section efficace de capture des électrons est à peu près la même que pour les trous (figure n°20). Le silicium de type n sera alors aussi sensible envers ces impuretés que le silicium de type p.

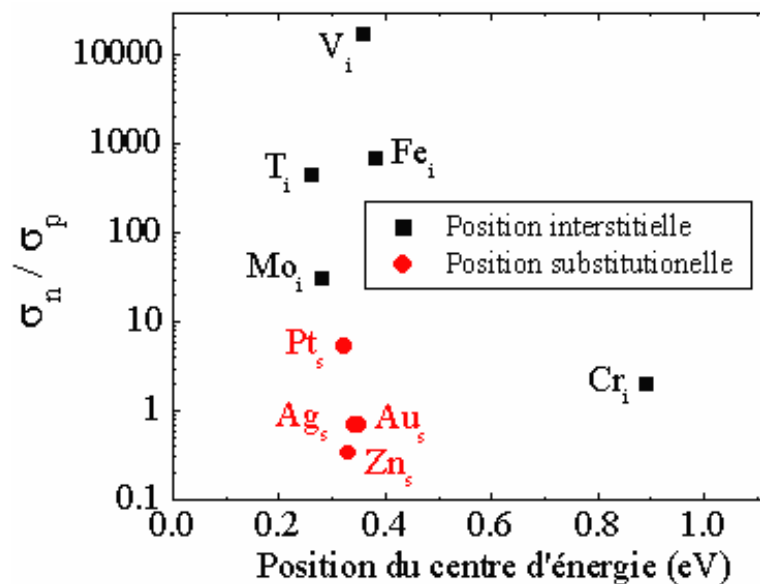


Figure 20 : Ratios de section efficaces de capture et position du niveau d'énergie introduit dans la bande interdite pour quelques impuretés métalliques en position interstitielle et substitutionnelle dans le silicium de type p [2].

Les impuretés en position interstitielle sont en général des diffuseurs rapides dans le silicium (figure n°21). Elles seront alors sensibles aux effets getter développés pendant le

procédé de fabrication comme la diffusion phosphore ou la formation de l'alliage Al-Si lors du recuit des métallisations (cf. chapitre II). L'effet getter permet de diminuer la concentration de ces impuretés dans le silicium comme le cobalt, le fer, le chrome ou le cuivre (figure n°21).

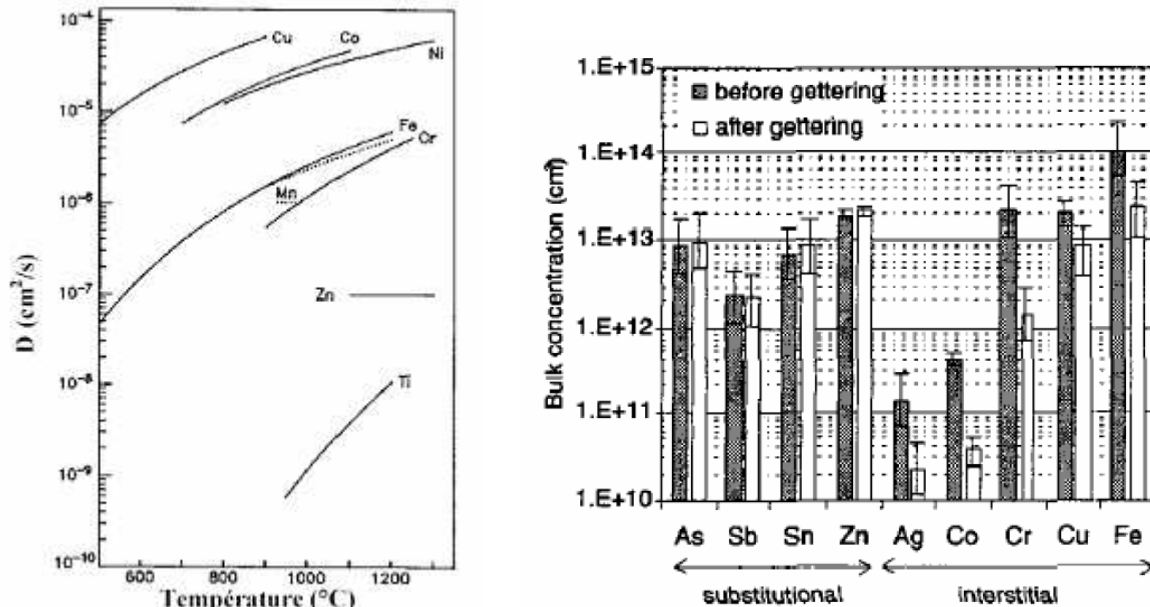


Figure 21 : Gauche : Coefficient de diffusion pour différentes impuretés métalliques dans le silicium [32].

Droite : Concentrations totales de différentes impuretés avant et après effet getter par diffusion phosphore dans une plaquette de silicium multicristallin [34].

Le tableau n°2 présente la concentration de différentes impuretés métalliques fréquemment détectées dans des plaquettes de silicium, pour différentes techniques de cristallisation. Ces impuretés sont présentes à des concentrations plus ou moins élevées, mais sont à peu près identiques quelle que soit la technique de cristallisation employée. Si on se réfère à l'étude de Davis (figures n°18 et 19), le fer et le chrome sont présents à des concentrations qui peuvent affecter le rendement de conversion des cellules. C'est pourquoi ce sont ces deux impuretés particulières qui seront étudiées dans la partie qui suit.

On peut également citer l'aluminium (Al) qui est présent en grandes quantités dans le silicium purifié par voie métallurgique, cependant l'Al n'est recombinaut que lorsqu'il est associé à de l'oxygène sous forme d' AlO [35] et sa concentration s'avère être 0.02 à 0.05 fois la concentration en Al [36]. En ce qui concerne le cuivre (tableau n°2), sa concentration est du même ordre de grandeur que le fer et le chrome, mais en se référant à l'étude de Davis il n'altère les performances des cellules PV que pour des concentrations supérieures à $1.10^{16} \text{ cm}^{-3}$ et les concentrations mesurées n'excèdent pas $1.10^{14} \text{ cm}^{-3}$.

Tableau 2 : Concentrations de différentes impuretés métalliques mesurées par activation neutronique (NAA) dans deux plaquettes de silicium cristallisées par solidification directionnelle et une plaquette cristallisée par tirage ruban.

Impureté	Lingot mc (cm ⁻³) [34]	Lingot mc (cm ⁻³) [37]	Ruban (cm ⁻³) [37]
Fe	1.10^{14}	4.10^{14}	6.10^{14}
Cr	2.10^{13}	1.10^{13}	2.10^{12}
Cu	2.10^{13}	$<2.10^{13}$	$<1.10^{14}$
W	-	$<2.10^{11}$	$<8.10^{10}$
Ni	-	3.10^{14}	$<1.10^{14}$
Au	-	7.10^{10}	2.10^{10}

I.4.1.1 Le cas du fer

Le Fe_i introduit un niveau d'énergie profond donneur (0/+) dans la bande interdite du silicium (tableau n°3). C'est-à-dire qu'il est neutre (Fe_i) si le niveau de Fermi est supérieur à E_t et il est chargé positivement (Fe_i^+) si le niveau de Fermi est inférieur à E_t . Dans le cas du silicium de type n, c'est donc l'espèce Fe_i qui est présente. Dans le silicium de type p, le niveau de Fermi étant inférieur à E_t , Fe_i se charge positivement. Il y a alors formation de paires fer-bore (FeB). Ces dernières peuvent se dissocier sous éclaircissement avec le pseudo-niveau de Fermi des électrons qui passe au dessus de $E_t(Fe_i)$.

Tableau 3 : Niveaux d'énergie et section efficace de capture pour Fe_i [38].

Impureté	E_t (eV)	σ_n (cm ²)	σ_p (cm ²)	σ_n/σ_p
Fe_i	$E_V + 0.38$	4.10^{-14}	7.10^{-17}	570

Il est intéressant de constater une forte asymétrie des sections efficaces de capture des électrons et des trous $\sigma_n/\sigma_p = 570$. Cela signifie que Fe_i a un pouvoir recombinant moins important dans le silicium de type n que dans le silicium de type p [39]. Cela est également valable pour la plupart des impuretés métalliques, telles que le vanadium, le titane ou encore le chrome [40].

MacDonald *et al.* [41] a montré sur du silicium de qualité « photovoltaïque », que la concentration en Fe_i est jusqu'à 3 ordres de grandeur inférieure à la concentration en Fe total. En effet, la concentration en Fe total varie de 1.10^{14} cm⁻³ à 1.10^{15} cm⁻³, tandis que la concentration en Fe_i varie de 1.10^{11} cm⁻³ à un peu plus de 1.10^{12} cm⁻³ le long du lingot.

I.4.1.2 Le cas du chrome

Comme le fer, le chrome introduit également un niveau donneur (0/+) dans la bande interdite du silicium (tableau n°4). Puisque le chrome interstitiel (Cr_i) introduit un niveau d'énergie à $E_c - 0.24$ eV, pour des niveaux de dopage inférieurs à $1.10^{14} \text{ cm}^{-3}$ (sur silicium de type n) [42], le chrome se charge positivement et vient former une paire Cr_iB_s avec un atome de bore en position substitutionnelle. De tels niveaux de dopage ne sont jamais atteints en pratique. Sous éclairage, le chrome reste neutre (0) puisque le pseudo-niveau de Fermi des électrons reste toujours au dessus de $E_t(Cr_i)$.

Tableau 4 : Niveaux d'énergie et section efficace de capture pour Cr_i [43].

Impureté	E_t (eV)	σ_n (cm ²)	σ_p (cm ²)	σ_n/σ_p
Cr_i	$E_c - 0.24$	2.10^{-14}	4.10^{-15}	5

Schmidt *et al.* [43] avaient identifié le chrome comme une espèce très nuisible au silicium de type n et avaient conclu que le matériau mc-Si de type n n'est en général pas adapté à la fabrication de cellules photovoltaïques. Cependant, lors de la même étude, ils avaient mesuré des concentrations de Cr_i de $8.5.10^{12} \text{ cm}^{-3}$ alors que la concentration totale en Cr dans l'échantillon était 2 fois plus importante : $1.7.10^{13} \text{ cm}^{-3}$. De plus, Martinuzzi *et al.* [44] ont montré que le chrome est une impureté très bien tolérée dans le mc-Si, puisque une grande partie doit être volatilisée et ségrégée lors de la cristallisation des lingots. Et de plus, le chrome fait partie des diffuseurs rapides dans le silicium (figure n°21) et sa concentration sera également réduite lors des traitements thermiques par effet getter.

Le chrome présente une asymétrie de la section efficace de capture des électrons et des trous. Cette asymétrie est cependant moins marquée que pour le cas du fer. Le chrome introduit un niveau d'énergie intermédiaire dans la bande interdite et l'expression de la durée de vie SRH est plus complexe que (I.11). Dans le cas d'un niveau d'énergie proche de la bande de conduction :

$$\tau_{SRH,li} = \tau_{p0} + \tau_{n0}n_1/N_D, \quad \tau_{SRH,hi} = \tau_{p0} + \tau_{n0} \quad (\text{I.15})$$

N_D étant le dopage de la plaquette. L'allure de la durée de vie SRH pour le chrome dépendra donc du niveau de dopage de la base contrairement au fer (figure n°22). En fonction du niveau d'injection, la durée de vie pourra donc augmenter, rester constante ou diminuer. Le

Fe_i présente une durée de vie constante en fonction du niveau d'injection quel que soit le dopage du substrat.

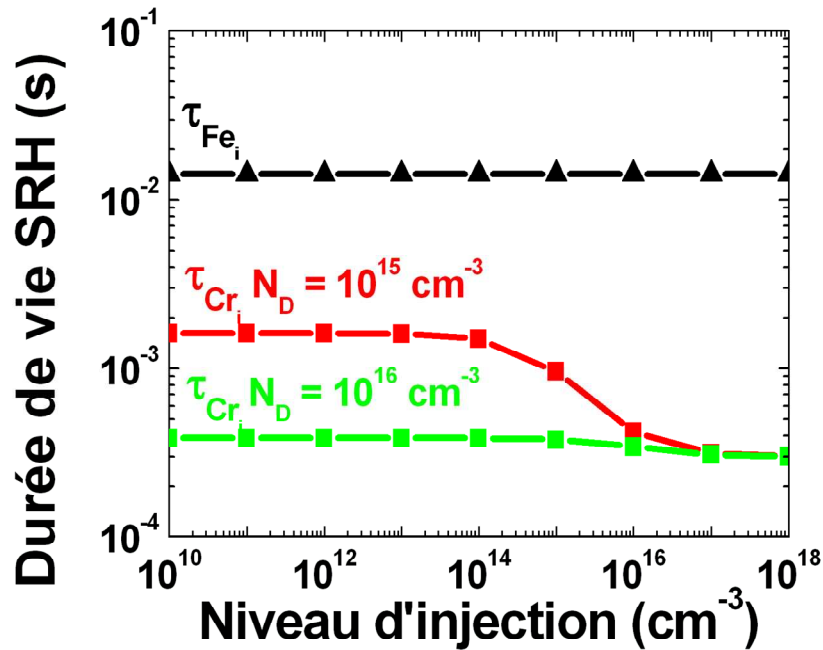


Figure 22 : Evolution des durées de vie SRH limitées par Fe_i et Cr_i en fonction du niveau d'injection (silicium de type n). $N_t(\text{Fe}_i) = N_t(\text{Cr}_i) = 1.10^{11} \text{ cm}^{-3}$.

I.4.2 Sensibilité du silicium de type n par rapport au fer et au chrome : Comparaison au silicium de type p

Un des intérêts du silicium de type n est de présenter une section efficace de capture des électrons (σ_n) plus grande que pour les trous (σ_p) pour les métaux en position interstitielle à caractère donneur, tels que le fer, le molybdène, le titane et le vanadium [40]. A faible niveau d'injection, la durée de vie SRH sera bien supérieure dans le silicium de type n que dans le silicium de type p. La cellule PV fonctionnant à un niveau d'injection modéré, cette différence de durée de vie SRH sera moins marquée. L'allure des courbes de durée de vie SRH dépend néanmoins du dopage du substrat, mais aussi de la position du niveau d'énergie du défaut dans la bande interdite. Si le niveau d'énergie du défaut s'approche de la bande de conduction ou de la bande de valence, la simplification de la durée de vie SRH à faible et à fort niveau d'injection est modifiée (I.15). C'est notamment le cas du chrome. Cette partie est dédiée à la comparaison entre le silicium de type p et le silicium de type n par rapport à deux impuretés présentant des niveaux d'énergie différents, le fer et le chrome.

I.4.2.1 Influence de la position du niveau d'énergie du piège dans la bande interdite du silicium

Lorsque des pièges se rapprochent de la bande de conduction et de la bande de valence, la simplification SRH à fort et à faible niveau d'injection (I.11) est modifiée. Celle-ci est alors différente selon la position du niveau d'énergie dans la bande interdite du silicium. Selon que sa position soit intermédiaire (0.25 eV) comme le chrome par exemple ou que sa position soit très proche des bandes de conduction et de valence (0.1 eV), les expressions des durées de vie SRH à fort et à faible niveau d'injection seront modifiées. Les courbes de durée de vie SRH en fonction du niveau d'injection présenteront différentes allures (figure n°23). Avec des ratios de section efficace de capture supérieurs à 1, les courbes s'aplatissent et la durée de vie SRH devient alors moins dépendante du niveau d'injection.

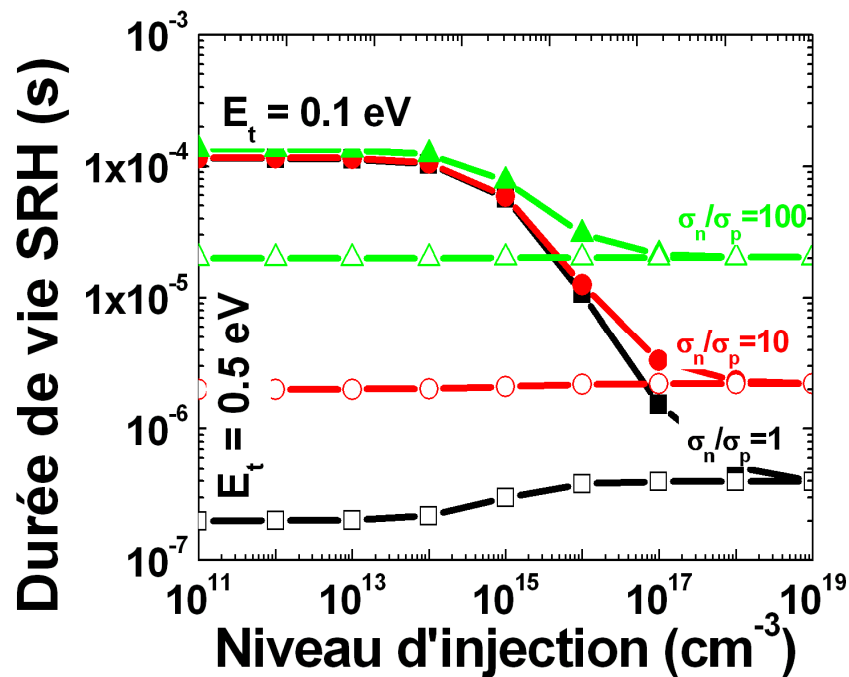


Figure 23 : Evolution de la durée de vie SRH en fonction du niveau d'injection pour deux impuretés introduisant différents niveaux d'énergie dans la bande interdite du silicium ($E_t = 0.1$ et 0.5 eV) avec différents ratio de section efficace de capture. $N_t = 1.10^{13} \text{ cm}^{-3}$, $N_D = 1.10^{15} \text{ cm}^{-3}$. (Silicium de type n).

I.4.2.2 Le fer

Puisque le fer introduit un niveau d'énergie profond dans la bande interdite du silicium et que son ratio de section efficace de capture est nettement supérieur pour les électrons que pour les trous (tableau n°2), la durée de vie SRH du silicium de type n sera quasiment

indépendante du niveau d'injection (figure n°24). Pour le silicium de type p, la durée de vie SRH varie de plusieurs ordres de grandeurs en fonction du niveau d'injection. Cette propriété avantageuse du silicium de type n est également valable pour d'autres impuretés telles que le titane et le vanadium interstitiel [2].

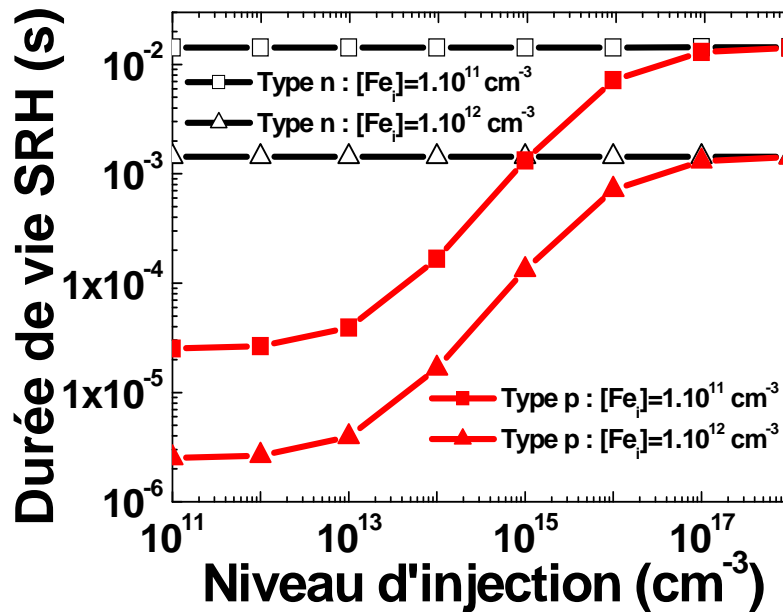


Figure 24 : Evolution de la durée de vie SRH limitée par le fer en fonction du niveau d'injection pour le silicium de type n et le silicium de type p. $N_D = N_A = 1.10^{15} \text{ cm}^{-3}$.

I.4.2.3 Le chrome

Le cas du chrome est différent de celui du fer, pour deux raisons :

- Le chrome interstitiel introduit un niveau d'énergie intermédiaire dans la bande interdite du silicium à $E_c - 0.24 \text{ eV}$. Son ratio $\sigma_n / \sigma_p = 5$ fait que le silicium de type n sera plus sensible à cette impureté.
- Dans le cas du silicium de type p, le niveau de Fermi étant plus bas en énergie que le niveau introduit par Cr_i , celui-ci formera une paire Cr_iB_s dont les caractéristiques sont données tableau n°5. L'éclairement ne permettra pas de dissocier la paire Cr_iB_s puisque, le pseudo-niveau de Fermi des électrons reste en dessous du niveau d'énergie du Cr_i .

Tableau 5 : Niveaux d'énergie et sections efficaces de capture pour pour les électron et pour les trous pour Cr_iB_s [43].

Impureté	E_t (eV)	σ_n (cm ²)	σ_p (cm ²)	σ_n/σ_p
Cr_iB_s	$E_v - 0.28$	5.10^{-15}	1.10^{-14}	0.5

La figure n°25 compare la sensibilité du silicium de type p et de type n en durées de vie SRH limitées par Cr_i et Cr_iB_s respectivement. Les durées de vie en fonction du niveau d'injection sont quasiment constantes et il n'y a pas vraiment de différence significative que ce soit pour le silicium de type n ou pour le silicium de type p.

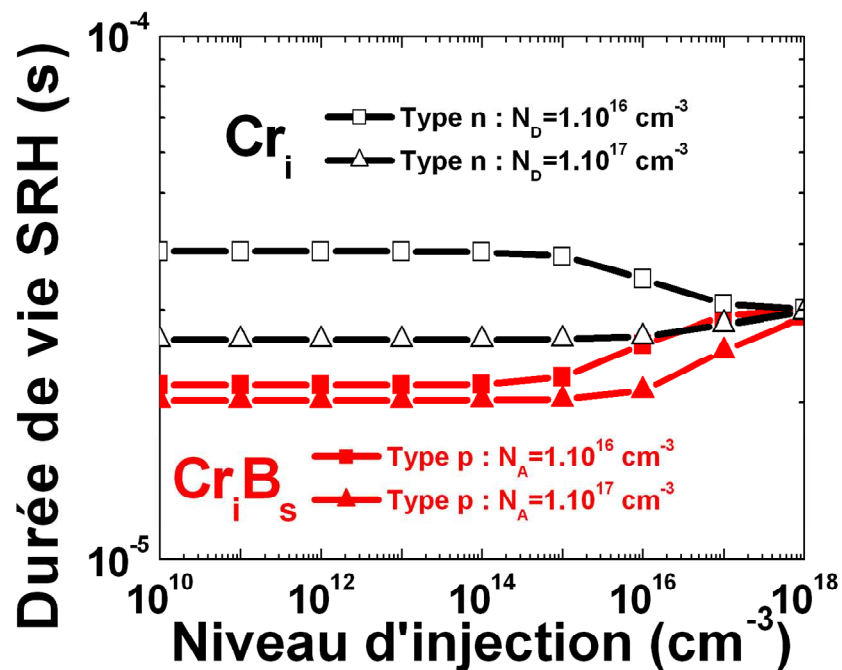


Figure 25 : Evolution de la durée de vie SRH limitée par Cr_i pour le silicium de type n et par Cr_iB_s pour le silicium de type p en fonction du niveau d'injection. $N_t(\text{Cr}_i) = N_t(\text{Cr}_i\text{B}_s) = 1.10^{12} \text{ cm}^{-3}$.

I.4.2.4 Autres types d'impuretés

De nombreuses autres impuretés sont présentes dans le silicium purifié par voie métallurgique et cela concerne près de la moitié des éléments du tableau périodique. Parmi ces éléments, on peut citer le cuivre, le nickel ou encore le cobalt pour les impuretés métalliques. Macdonald *et al.* [36] a notamment étudié le cas du manganèse (Mn). Le Mn s'avère être similaire au fer, nickel et cuivre en termes d'activité recombinante dans le cas du silicium de type n.

Le silicium purifié par voie métallurgique présentera également des concentrations élevées en impuretés non métalliques. C'est le cas de l'oxygène et du carbone.

Le carbone est une impureté substitutionnelle et il est introduit lors de la fusion du silicium au contact du creuset en graphite [46]. Le carbone est présent à des concentrations supérieures à sa limite de solubilité et peut s'associer à du silicium pour former des précipités et des filaments de SiC au niveau des joints de grains [47]. Les lingots FZ peuvent contenir jusqu'à $1.10^{15} \text{ cm}^{-3}$ de carbone. Les lingots mc-Si peuvent en contenir plus de $4.10^{17} \text{ cm}^{-3}$ mais il est plutôt bien toléré s'il reste en position substitutionnelle.

L'oxygène est également une impureté présente en forte concentration dans les lingots mc-Si et Cz. Sa concentration est en général moins élevée dans les lingots mc-Si que dans les lingots Cz (cf. chapitre V : $[O_i] > 1.10^{18} \text{ cm}^{-3}$ pour le lingot Cz porté à l'étude, $6.10^{17} \text{ cm}^{-3} < [O_i] < 1.10^{18} \text{ cm}^{-3}$ pour le lingot mc-Si). Des concentrations en oxygène interstitiel (O_i) supérieures à $1.10^{18} \text{ cm}^{-3}$ peuvent parfois être mesurées sur des lingots de silicium mc-Si [48]. Sa concentration dans les lingots dépend de la teneur en oxygène dans la charge de silicium à cristalliser. L'oxygène peut aussi être introduit au contact du creuset de cristallisation en quartz ou encore par l'oxygène utilisé lors du traitement par purification plasma par exemple [46].

Dans les lingots contenant des concentrations importantes en oxygène (Cz et mc-Si), le silicium de type p dopé au bore sera affecté par la dégradation sous éclairnement (LID) par activation de complexes BO_{i2} . Ce phénomène de LID sera expliqué plus en détails dans le chapitre V qui traite de la LID sur silicium de type n compensé au bore et au phosphore. La figure n°26 représente l'évolution de la durée de vie en fonction du temps sous illumination pour deux plaquettes Cz de type n et de type p. On peut voir que le silicium de type p sera affecté par une LID réduisant la durée de vie d'un facteur 4, alors que le silicium de type n n'est pas affecté par l'éclairnement. Il est également intéressant de remarquer que pour des résistivités à peu près similaires, le silicium de type n présente une durée de vie des porteurs minoritaires de charge supérieure à 3 ms, alors que le silicium de type p présente une durée de vie d'un peu plus de 200 μ s.

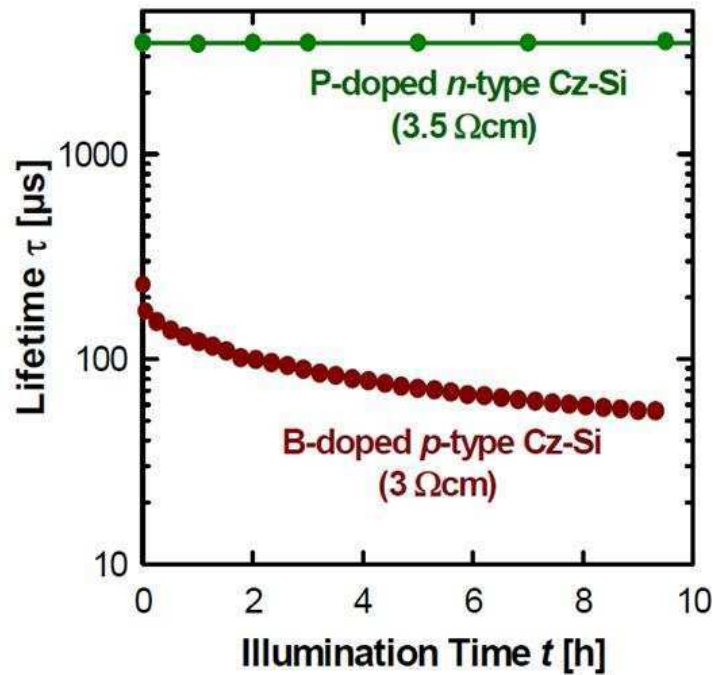


Figure 26 : Evolution de la durée de vie en fonction du temps sous éclairage pour des plaquettes Cz de type n et de type p [50].

Binetti *et al.* [49], ont cristallisé un lingot directement à partir de MG-Si obtenu avec du quartz ultra-pur et du noir de carbone pour effectuer la réduction carbothermique. Des concentrations en oxygène interstitiel de $\sim 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ et en carbone substitutionnel de 2 à $6 \cdot 10^{17} \text{ cm}^{-3}$ ont alors été mesurées.

I.5 Conclusion du chapitre I

La voie métallurgique de purification du silicium est une alternative attractive à la voie standard nécessitant un budget thermique élevé. Parmi les nombreux procédés de purification développés, certains utilisent la solidification directionnelle pour éliminer les impuretés par ségrégation solide / liquide. Plusieurs étapes de ségrégation successives permettent alors d'éliminer efficacement les impuretés qui présentent un coefficient de ségrégation faible. Cette ségrégation des impuretés est cependant à l'origine de la limitation en résistivité des lingots de silicium de type n compensés bore phosphore comme on le verra dans le chapitre III. La variation importante de phosphore le long du lingot avec une concentration élevée en dopants engendrera une gamme de résistivité très large mais aussi très basse.

Bien qu'une quantité importante d'impuretés métalliques soient éliminées lors de la purification, leur présence résiduelle peut affecter les propriétés électriques du matériau. Un des avantages du silicium de type n est d'être moins sensible que le silicium de type p à la plupart des impuretés métalliques telles que le fer ou le titane. En effet les sections efficaces de capture sont très asymétriques pour ce type d'impuretés introduisant des niveaux d'énergie profonds dans la bande interdite du silicium. Cet avantage est cependant moins marqué pour les impuretés dont l'asymétrie des sections efficaces de capture est réduite, comme le chrome. Cela a été confirmé par l'étude de simulation présentée dans la quatrième partie de ce chapitre.

Bibliographie du Chapitre I

- [1] A. Luque, S. Hegedus. Handbook of Photovoltaic Science and Engineering. British Library, 2002.
- [2] S. Dubois. Influence des interactions impureté-défaut et impureté-impureté sur le rendement de conversion des cellules photovoltaïques au silicium cristallin. Thèse de l'université Paul Cézanne, 2007.
- [3] C. Miquel. Systèmes photovoltaïques : fabrication et impact environnemental. Juillet 2009.
- [4] C. Trassy. La métallurgie du silicium solaire. Reflets de la physique. Dossier de la société française de physique, septembre 2007.
- [5] J.D. Murphy, P.R. Wilshaw, B.C. Pygall, S. Senkader, and R.J. Falster. J. Appl. Phys. **100**, 103531, (2006).
- [6] P.J. Cousins, D.D. Smith, H.C. Luan, J. Manning, T.D. Dennis, A. Waldhauer, K.E. Wilson, G. Harley, G.P. Mulligan. Gen III : improved performance at lower cost. 35th IEEE PVSC, Honolulu, HI, June 2010.
- [7] J. Kraiem, R. Einhaus, F. Lissalde, S. Dubois, N. Enjalbert, B. Drevet, F. Servant, D. Camel. Innovative Crystallisation of Multi-Crystalline Silicon Ingots from different types of Silicon Feedstock. Proceedings of the 23rd PVSEC European Conference, Valencia, 2008.
- [8] D. Niinobe, K. Nishimura, S. Matsuno, H. Fujioka, T. Katsura, T. Okamoto, T. Ishihara, H. Morikawa, S. Arimoto. Honeycomb structured multi-crystalline silicon solar cells with 18.6 % efficiency via industrially applicable laser-process. 23rd PVSEC European Conference, Valencia, 2008.
- [9] D. Macdonald, A. Cuevas, A. Kinomura, Y. Nakano and L.J. Geerligs, J. Appl. Phys. **97** (2005), p. 33523.
- [10] J. R. Davis, A. Rothagi, R. H. Hopkins, P. D. Blais, P. Rai-Choudhury, J. R. McCormick, and H. C. Mollenkopf. IEEE Trans. Electron Devices ED-27, 677, 1980.
- [11] E. Øvrelid, B. Geerligs, A. Wærnes, O. Raaness, I. Solheim, R. Jensen, K. Tang, S. Santeen, B. Wiersma. Solar Grade Silicon by a Direct Metallurgical Process Silicon for the Chemical Industry VIII Trondheim, Norway, June 12-16, 2006.
- [12] R. Einhaus, J. Kraiem, F. Cocco, Y. Caratini, D. Bernou, D. Sarti, G. Rey, R. Monna, C. Trassy, J. Degoulange, Y. Delannoy, S. Martinuzzi, I. Périchaud, M. C. Record, P. Rivat. PHOTOSIL – Simplified Production of Solar Silicon from Metallurgical Silicon. 21st PVSEC European Conference, Dresden, 2006.
- [13] Y. Delannoy, C. Alemany, K. -I. Li, and C. Trassy. Plasma-refining process to provide solar-grade silicon. Solar Energy Materials & Solar Cells, 72 (2002) pp 69–75.
- [14] P. Grumberg. Silicium PGS. Vers la révolution des panneaux solaires. Science et vie. Edition septembre 2005.
- [15] J. Veirman, S. Dubois, N. Enjalbert, J-P. Garandet, M. Lemiti. Iso-carrier density comparison of compensation effects on highly doped solar grade silicon solar cells. Proceedings of the 25th PVSEC European Conference, Valencia, 2010.
- [16] S. Rein, J. Geilker, W. Kwapił, G. Emanuel, I. Reis, A.-K. Soiland, S. Grandum, R. Tronstad. CZ-SILICON WAFERS AND SOLAR CELLS FROM COMPENSATED SOLAR-GRADE SILICON FEEDSTOCK: POTENTIAL AND CHALLENGES. 25th European PV Solar Energy Conference and Exhibition, 06-10 September 2010, Valencia, Spain.
- [17] N.Yuge et al. Purification of metallurgical silicon up to solar grade. Solar Energy Materials and Solar Cells **34** (1994) 243-250.
- [18] A. F. B. Braga, S. P. Moreira, P. R. Zampieri, J. M. G. Bacchin, and P. R. Mei. New processes for the production of solar-grade polycrystalline silicon: A review. Solar Energy Materials & Solar Cells, 92 (2002) 418-424.
- [19] J. Schmidt, A. G. Aberle, and R. Hezel, *Proceedings of the 26th IEEE Photovoltaic Specialists Conference*, Anaheim (IEEE, New York, 1991), p. 13.
- [20] Schmidt and K. Bothe, Phys. Rev. B **69**, 024107 (2004).
- [21] H. Fischer and W. Pschunder, Proc. 10th IEEE PVSC, Palo Alto, CA (IEEE, New York, 1973), p. 404.
- [22] S. Rein, J. Geilker, W. Kwapił, G. Emanuel, I. Reis, A.-K. Soiland, S. Grandum, R. Tronstad. CZ-SILICON WAFERS AND SOLAR CELLS FROM COMPENSATED SOLAR-GRADE SILICON FEEDSTOCK: POTENTIAL AND CHALLENGES. 25th European PV Solar Energy Conference and Exhibition, 06-10 September 2010, Valencia, Spain.
- [23] P. Engelhart, B. Barkenfelt, M. Fischer, S. Hörnlein, M. Kauert, C. Klenke, J. Müller, K. Petter, S. Schmidt, A. Schulze, R. Seguin, F. Stenzel, P. Wawer. "Pilot Solar Cell Series with Record Efficiencies Exceeding 18 % on UMG Silicon". Présenté à la 1st SiliconPV, Freiburg, 2011.
- [24] D. K. Schroder. IEEE Transactions on Electron Devices. 44,160 (1997).
- [25] D. H. Macdonald. Recombination and Trapping in Silicon Solar Cells. Ph. D., Australian National University. 2001.
- [26] M. J. Kerr. Surface, Emitter and Bulk Recombination in Silicon and development of Silicon Nitride Passivated Solar Cells. Ph. D. Australian National University. 2002.
- [27] P. Würfel. Physics of Solar Cells. From Basic Principles to Advanced Concepts. WILEY-VCH.
- [28] R. N. Hall. Phys. Review. 87, 835 (1951).

- [29] W. Shockley and W.T. Read. Phys. Review. 87, 387 (1952).
- [30] N. D. Arora, J. R. Hauser, and D. J. Roulston, IEEE 29, 292 (1982).
- [31] Veirman J, Dubois S, Enjalbert N, Garandet JP, Heslinga DR, Lemiti M. Hall mobility reduction in single-crystalline silicon gradually compensated by thermal donors activation. Solid-State Electronics. 2010; **54**: 671–674.
- [32] K. Graff, Metal Impurities in Silicon-Device Fabrication (Springer, Berlin, 1995).
- [33] H. Lemke, in Semiconductor Silicon/1994, edited by H. R. Huff, W. Bergholz, and K. Sumino (Electrochemical Society, Pennington, NJ, 1994) p. 695.
- [34] D. Macdonald, A. Cuevas, A. Kinomura, and Y. Nakano, *Proc. 29th IEEE PVSC*, New Orleans, USA (2002), p. 285.
- [35] P. Rosenits, T. Roth, S. W. Glunz, and S. Beljakowa. Appl. Phys. Lett. 91, 122109 (2007).
- [36] Rodot, M.; Bourée, J. E.; Mesli, A.; Revel, G.; Kishore, R.; Pizzini, S.. Al-related recombination center in polycrystalline Si. Journal of Applied Physics, Volume 62, Issue 6, September 15, 1987, pp.2556-2558.
- [37] A. A. Istratov, T. Buonassisi, R. J. McDonald, A. R. Smith, R. Schindler, J. A. Rand, J. P. Kalejs, and E. R. Weber, *J. Appl. Phys.* **94**, 6552 (2003).
- [38] A. A. Istratov, H. Hielsmair, and E. R. Weber. Appl. Phys. A, 69, 13 (1999).
- [39] S. Martinuzzi, O. Palais, M. Pasquinelli, and F. Ferrazza. Eur. Phys. J. Appl. Phys. 32, 187 (2005).
- [40] D. Macdonald, and L. J. Geerligs. Appl. Phys. Lett. 85, 4061 (2004).
- [41] D. Macdonald, A. Kinomura, L. J. Geerligs and A. Cuevas. Interstitial and precipitated iron content of photovoltaic-grade cast multicrystalline silicon. Proceedings of the 4th International Symposium on Advanced Science and Technology of Silicon Materials, Kona, Hawaii, pp. 390-395 (2004).
- [42] S. M. Sze. Physics of Semiconductor Devices, 2nd edition. WILEY. p. 26.
- [43] J. Schmidt, K. Bothe, R. Bock, C. Schmiga, R. Krain, R. Brendel. N-type silicon – The better material choice for industrial high-efficiency solar cells?. 22nd PVSEC European Conference, Milan, 2007.
- [44] S. Martinuzzi, F. Warchol, S. Dubois, and N. Enjalbert. Influence of chromium on minority carrier properties in intentionally contaminated n-type mc-Si wafers. Materials Science and Engineering B 159-160 (2009) 253-255.
- [45] D. Macdonald, and P. Rosenits. The impact of manganese contamination on the carrier lifetime in crystalline silicon solar cells. 44th Australian and New Zealand Solar Energy Society Conference, Canberra, Australia, 13-15 September, 2006.
- [46] J. Kraiem, B. Drevet, F. Cocco, N. Enjalbert, S. Dubois, D. Camel, D. Grosset-Bourbange, D. Pelletier, T. Margaria, R. Einhaus. High performance solar cells made from 100% UMG silicon obtained via the Photosil project. 35th IEEE PVSEC, Hawai, 2010.
- [47] A. Lotnyk, J. Bauer, O. Breitenstein, and H. Blumtritt. A TEM study of SiC particles and filaments precipitated in multicrystalline Si for solar cells. Solar Energy Materials and Solar Cells. Volume 92, Issue 10 October 2008, Pages 1236-1240.
- [48] B. Damiani, K. Nakayashiki, D. S. Kim, V. Yelundur, S. Ostapenko, I. Tarasov and A. Rohatgi. Light induced degradation in promising multi-crystalline silicon for solar cell fabrication. 3rd World Conference on Photovoltaic Energy Conversion Osaka, Japan; May 11-18, 2003.
- [49] S. Binetti, J. Libal, M. Acciarri, M. Di Sabatino, H. Nordmark, E.J. Øvrelid, J.C. Walmsley, R. Holmestad. Study of defects and impurities in multicrystalline silicon grown from metallurgical silicon feedstock. Materials Science and Engineering B. 159-160, 15 March 2009, Pages 274-277.
- [50] Jan Schmidt. Présentation au Workshop npv. Konstanz. Mai 2011.

Chapitre II : Fonctionnement – élaboration de la cellule photovoltaïque – outils de caractérisation

Ce chapitre présente tout d'abord les principes physiques de base nécessaires à la conversion photovoltaïque de l'énergie. Une attention particulière sera portée à la description de la jonction p-n et à son comportement sous illumination.

Ce chapitre porte ensuite sur le procédé de fabrication des cellules photovoltaïques sur silicium cristallin. Le procédé standard de fabrication sur substrat de silicium de type p sera d'abord présenté. Un accent sera mis sur les bénéfices qu'il est possible de tirer de chaque étape de fabrication. La structure de la cellule photovoltaïque sur silicium de type n sera ensuite présentée. Les problématiques de la réalisation de l'émetteur bore à haute température et de la passivation de l'émetteur bore seront notamment abordées.

Ce chapitre présente enfin les différents outils de caractérisation utilisés dans ce travail de thèse.

II.1 Généralités

II.1.1 Le spectre solaire

Le soleil, source quasi inépuisable d'énergie inonde en permanence la Terre de lumière et de chaleur. Il est le siège d'une réaction de fusion nucléaire continue transformant des atomes d'hydrogène en atomes d'hélium, dégageant ainsi une quantité phénoménale de chaleur. Le spectre solaire qui arrive sur Terre est constitué de différentes longueurs d'onde et présente la même allure que le spectre d'émission d'un corps noir. La notion d'AM (Air Mass) sert à qualifier le chemin du spectre solaire dans l'atmosphère, et se définit :

$$AM = \frac{1}{\cos \theta} \quad (\text{II.1})$$

Avec θ , l'angle du soleil par rapport au zénith. Hors atmosphère, le spectre solaire est AM 0, tandis que lorsqu'il arrive sur la surface de la Terre, il peut être défini par AM 1, AM 1.5, AM 2. Les cellules photovoltaïques sont caractérisées à 25 °C sous le spectre solaire AM 1.5 (1000 W/m²), c'est une convention.

Pour les applications photovoltaïques, les cellules multi-jonction permettent de convertir différentes parties du spectre solaire et ainsi d'obtenir les meilleurs rendements de conversion. Dans le cas du silicium, seulement une partie du spectre peut être utilisée pour la conversion photovoltaïque, puisque les photons présentant une énergie supérieure à la largeur de la bande interdite ($E_g = 1.12$ eV) seront susceptibles de créer une paire électron-trou.

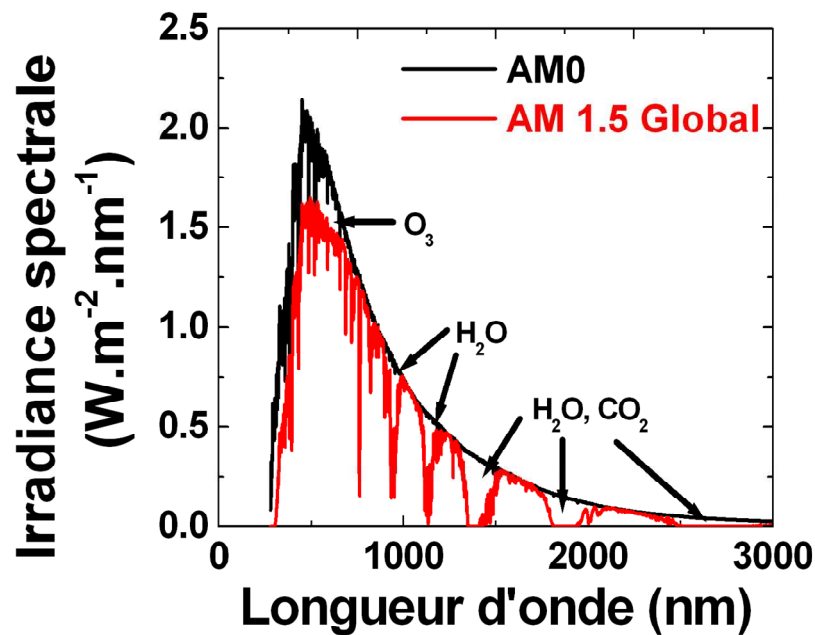


Figure 27 : Evolution des spectres AM0 et AM1.5 [1, 2] en fonction de la longueur d'onde. Les raies d'absorption correspondant à la vapeur d'eau, à l'ozone et au dioxyde de carbone sont également représentées.

II.1.2 Le silicium cristallin

La majorité des cellules photovoltaïques sont réalisées à base de silicium cristallin [3]. Le silicium est un matériau semi-conducteur. La largeur de la bande interdite, ainsi que la position de la bande de conduction et de la bande de valence par rapport au niveau de Fermi permet de différencier un métal d'un semi-conducteur d'un isolant. Pour un métal, la bande de conduction est partiellement remplie et une faible excitation suffit à faire se mouvoir les électrons dans le matériau. Dans les isolants et les semi-conducteurs, la bande de conduction est séparée de la bande de valence par une bande interdite : il faut donc fournir aux électrons une certaine énergie pour qu'ils puissent atteindre la bande de conduction. Dans le cas des isolants la bande de conduction est vide et la largeur de bande interdite est grande (de l'ordre

de 10 eV par exemple) et pour de telles énergies, l'agitation thermique à 300K ne permet pas de faire passer un électron de la bande de valence à la bande de conduction. Les semi-conducteurs sont isolants à 0K et deviennent conducteurs à une température non nulle. La largeur de la bande interdite du silicium est de 1.12eV. La condition pour qu'un électron passe de la bande de valence vers la bande de conduction est que l'énergie du photon incident soit supérieure ou égale à la valeur de la bande interdite, comme dans la formule ci-dessous :

$$E_{\text{photon}} \geq E_g \text{ (II.2)}$$

$E_{\text{photon}} = h.v = h.c/\lambda = 1.24/\lambda$ avec $c = 3.10^8 \text{ m/s}$, $h = \text{constante de Plank} = 4.14.10^{-15} \text{ eV.s}$, $\lambda = \text{longueur d'onde du photon en } \mu\text{m}$, $c = \text{vitesse de la lumière}$, $v = \text{fréquence}$. L'énergie excédentaire étant évacuée par désexcitation spontanée ou thermalisation. Le silicium a la particularité d'être un semi-conducteur à bande interdite à transition indirecte contrairement à l'AsGa par exemple. Un semi-conducteur à bande interdite à transition directe est caractérisé par le fait que le maximum de la bande de valence et le minimum de la bande de conduction sont situés au même niveau dans l'espace des k (voir figure n°28 ci-dessous):

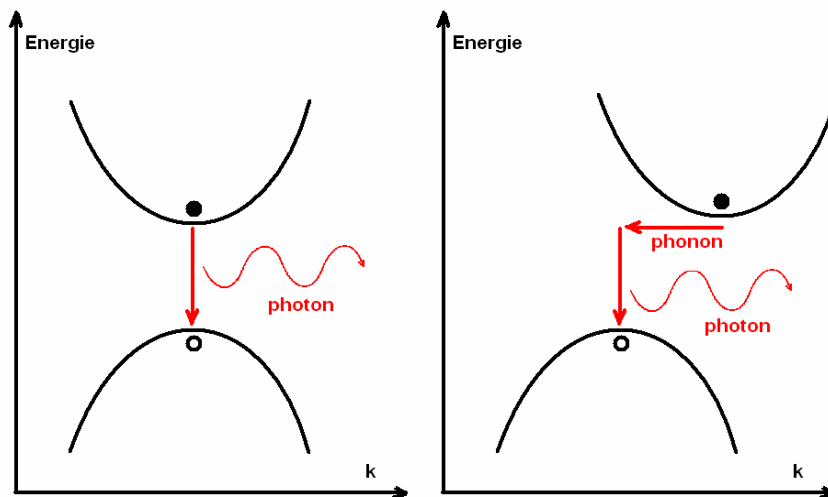


Figure 28 : A gauche, représentation dans l'espace des k d'un matériau à transition directe. A droite, représentation dans l'espace des k d'un matériau à transition indirecte.

Pour les semi-conducteurs à bande interdite à transition directe, le passage du minimum de la bande de conduction au maximum de la bande de valence se fait sans changement de vecteur d'onde. Par contre, dans le cas d'un matériau à transition indirecte, le passage à la bande de conduction à la bande de valence se fait par changement de vecteur d'onde. Le changement de vecteur d'onde est assisté par un phonon, énergie vibrationnelle du réseau.

II.1.2.1 Fonction de Fermi

La fonction de Fermi définit la probabilité d'occupation d'un niveau d'énergie E par un électron à une température T :

$$f(E) = \frac{1}{1 + e^{(E-E_F)/kT}} \quad (\text{II.3})$$

E_F est le niveau de Fermi, k la constante de Boltzmann, T la température en Kelvin. Pour $T = 0$ K, $f(E) = 1$ pour $E < E_F$ et $f(E) = 0$ pour $E > E_F$. Cela signifie qu'à $T = 0$ K tous les états d'énergie situés en-dessous du niveau de Fermi sont occupés et tous les états d'énergie situés au-dessus du niveau de Fermi sont vides. Cette fonction de Fermi représente la probabilité pour un électron d'occuper un état d'énergie E .

Connaissant le nombre d'états disponibles à un niveau d'énergie E , noté $N(E)$, ainsi que sa probabilité d'occupation, la population ou densité n d'électrons libres dans la bande de conduction est calculée par :

$$n = \int_{E_c}^{\infty} f(E).N(E).dE \quad (\text{II.4})$$

En introduisant la densité N_c d'états équivalents de la bande de conduction (constante pour une température donnée), l'expression de n est donnée par :

$$n = N_c \exp\left(\frac{E_F - E_c}{kT}\right) \quad (\text{II.5})$$

De manière similaire, la densité de trous p dans la bande de valence est donnée par :

$$p = N_v \exp\left(\frac{E_v - E_F}{kT}\right) \quad (\text{II.6})$$

Pour un semi-conducteur intrinsèque, n et p sont parfaitement égaux, d'où $n = p = n_i$, avec n_i la concentration intrinsèque de porteurs. Pour le silicium, $n_i = 1.10^{10} \text{ cm}^{-3}$. Le produit $n \times p$ vaut alors :

$$n \times p = n_i^2 = N_c.N_v.\exp\left(\frac{E_G}{kT}\right) \quad (\text{II.7})$$

II.1.2.2 Densité de courant

Les courants d'électrons et de trous dans un semi-conducteur sont régis par un courant de conduction et un courant de diffusion. La densité de courant d'électrons est J_n et la densité de courant de trous est J_p et sont donnés par :

$$J_p = qp\mu_p E - qD_p \frac{\partial p}{\partial x}, \quad J_n = qn\mu_n E - qD_n \frac{\partial n}{\partial x} \quad (\text{II.8})$$

Avec μ_n et μ_p les mobilités respectives des électrons et des trous (cm^2V^{-1}), D_n et D_p les coefficients de diffusion respectifs des électrons et des trous (cm^2V^{-1}). Ces deux grandeurs sont reliées par la relation d'Einstein :

$$D = \frac{kT}{q} \mu \quad (\text{II.9})$$

II.1.2.3 Equations de continuité

Les équations de continuité permettent de connaître la concentration de porteurs de charges dans le temps :

$$\frac{dp}{dt} = -\frac{1}{q} \frac{dJ_p}{dx} + G_p - R_p, \quad \frac{dn}{dt} = -\frac{1}{q} \frac{dJ_n}{dx} + G_n - R_n \quad (\text{II.10})$$

Avec G_n et G_p les taux respectifs de génération des électrons et des trous, R_n et R_p les taux respectifs de recombinaison des électrons et des trous.

II.1.3 Formation et mise en équilibre thermodynamique de la jonction p-n

La formation d'une jonction p-n consiste à « mettre en contact » un semi-conducteur de type p et un semi-conducteur de type n. La jonction p-n est la structure de base de la cellule photovoltaïque. Il y a à ce moment un gradient de concentration de porteurs de charge de part et d'autre de la jonction, ce qui fait que les trous diffusent de la région de type p (où ils sont majoritaires) vers la région de type n (où ils sont minoritaires) et se recombinent avec les électrons. Il en est de même pour les électrons dans l'autre sens. Il s'établit alors à l'interface entre les deux régions une zone de charge d'espace (ZCE) qui résulte de la présence des atomes dopants ionisés ; cela donne naissance à un champ électrique qui s'oppose à la diffusion des porteurs de charge.

La courbure de bande au niveau de la ZCE fait apparaître une différence de potentiel appelée tension de diffusion V_D . Cette tension varie d'un potentiel V_p dans la zone p à un potentiel V_n dans la région n et $V_D = V_n - V_p$.

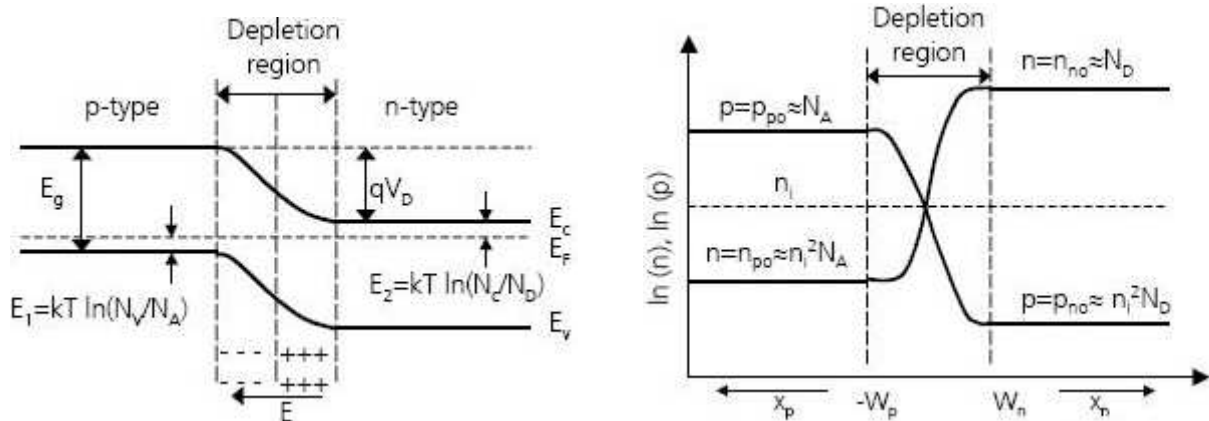


Figure 29 : Courbure de bandes (gauche) et densité de porteurs (droite) à l'équilibre d'une jonction p-n [4].

II.1.3.1 Jonction p-n sous illumination

Lorsque la jonction p-n est illuminée, des paires électrons-trous sont créées dans le volume de la jonction. La densité de porteurs augmente et dépasse l'équilibre. L'augmentation du nombre de porteurs majoritaires est faible tandis que le nombre de porteurs minoritaires augmente fortement (figure n°30). Les porteurs générés sous éclairage auront un comportement différent selon la région :

- dans la ZCE, les paires sont instantanément séparées par le champ électrique. Les électrons sont accélérés et injectés dans la zone n et les trous dans la zone p : c'est le photocourant de génération.
- les porteurs minoritaires générés dans les zones n et p diffusent dans le matériau. Si ces porteurs atteignent la ZCE, le champ électrique les accélère et les injecte dans la zone où ils sont majoritaires : c'est le photocourant de diffusion.

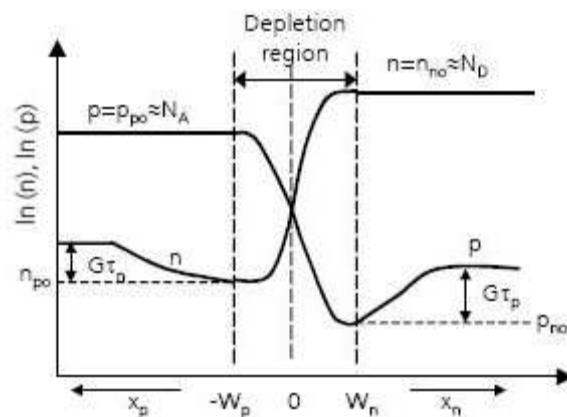


Figure 30 : Densité de porteurs d'une jonction sous illumination [4].

II.1.3.2 Caractéristiques I(V) sous éclairement – sous obscurité

La courbe I(V) d'une cellule photovoltaïque est la superposition de la courbe I(V) sous obscurité et du courant photogénéré (figure n°31). L'illumination de la jonction p-n a pour effet d'abaisser la courbe I(V) dans le quatrième cadran. Il est alors possible d'extraire de la puissance de la diode (jonction p-n). En illuminant la diode, un courant photogénéré (I_L) vient s'additionner aux courants de la diode lorsqu'elle fonctionne sous obscurité et s'exprime selon la formule :

$$I = I_0(\exp(qV/kT) - 1) - I_L \quad (\text{II.11})$$

I_0 étant le courant de saturation à l'obscurité, kT l'énergie thermique, q la charge de l'électron et V la tension.

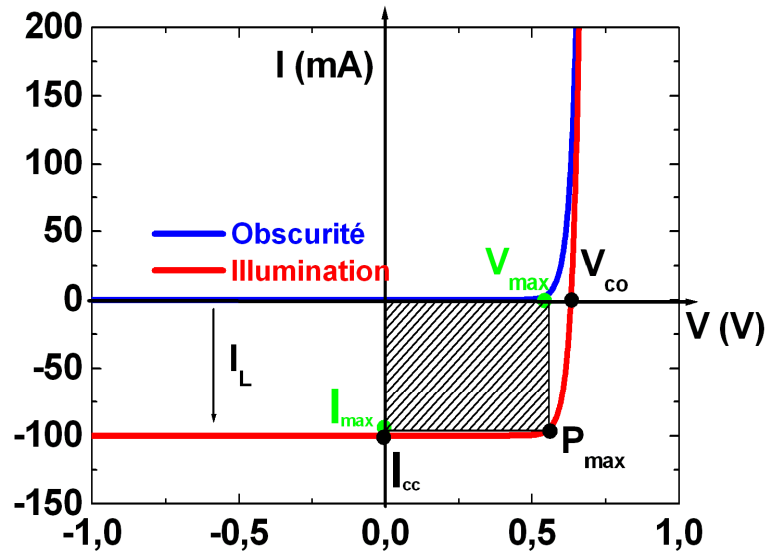


Figure 31 : Caractéristiques I(V) sous éclairement et sous obscurité d'une jonction p-n.

Avec la courbe I(V) sous illumination, il est ainsi possible d'extraire les paramètres définissant les performances de la cellule photovoltaïque. A savoir, la tension de circuit ouvert (V_{co}), le courant de court-circuit (I_{cc}), le facteur de forme (FF) et a fortiori, le rendement de conversion (η) qui se définit comme suit :

$$\eta = \frac{P_{\max}}{P_L} = \frac{V_{\max} \cdot I_{\max}}{P_L} = \frac{FF \cdot I_{cc} \cdot V_{co}}{P_L} \quad (\text{II.12})$$

II.1.3.2.1 Le courant de court-circuit

Pour la caractérisation des cellules photovoltaïques, le courant de court-circuit est normalisé par la surface du dispositif. On parle alors de densité de courant de court-circuit (J_{cc}) qui s'exprime en mA/cm². J_{cc} correspond à la valeur de courant lorsque la tension aux bornes du dispositif est nulle. Le courant de court-circuit correspond au courant photogénéré.

II.1.3.2.2 La tension de circuit-ouvert

La tension de circuit-ouvert (V_{co}) est la valeur de la tension aux bornes du dispositif lorsque le courant s'annule. La tension de circuit-ouvert s'exprime en fonction de I_L à l'aide de la relation suivante :

$$V_{co} = \frac{kT}{q} \cdot \ln\left(\frac{I_L}{I_0} + 1\right) \quad (\text{II.13})$$

II.1.3.2.3 Le facteur de forme

Le facteur de forme (FF) permet de qualifier la « rectangularité » de la courbe $I(V)$. Il correspond au rapport des surfaces défini par les rectangles délimités par V_{co}/I_{cc} et V_{max}/I_{max} (figure n°31) par la relation suivante :

$$FF = \frac{V_{max} \cdot I_{max}}{V_{co} \cdot I_{cc}} \quad (\text{II.14})$$

II.1.4 Modélisation de la cellule photovoltaïque – pertes résistives du dispositif

L'équivalent électrique de la cellule photovoltaïque peut être représenté par deux diodes en parallèle d'un générateur de courant (figure n°32). Deux diodes permettent de rendre compte du caractère réel de la cellule en prenant en compte les recombinaisons dans la zone de charge d'espace. A ce dispositif, viennent s'ajouter deux résistances qui représentent

les pertes de la cellule ; une résistance série (R_s) et une résistance parallèle (R_p). La relation courant-tension prend alors la forme suivante :

$$I = I_0 \cdot \exp\left(\frac{q(V - I(V) \cdot R_s)}{nkT} - 1\right) + \frac{V - I(V) \cdot R_s}{R_p} - I_L \quad (\text{II.15})$$

n est le facteur d'idéalité. $n = 1$ lorsque le courant de la diode est dominé par les courants de diffusion des porteurs minoritaires dans les zones quasi neutres. $n = 2$ lorsque le courant de la diode est dominé par les recombinaisons dans la zone de charge d'espace.

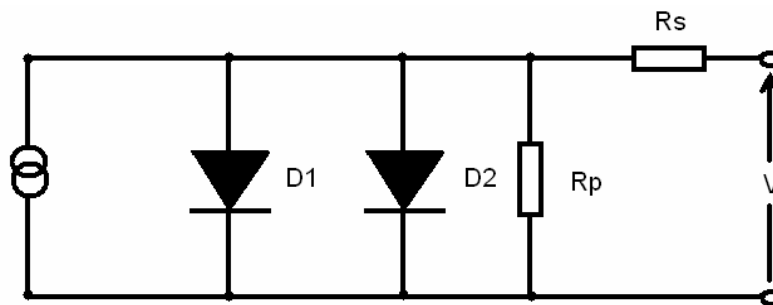


Figure 32 : Schéma électrique équivalent d'une cellule photovoltaïque.

Différentes parties de la cellule photovoltaïque peuvent contribuer aux pertes par résistance série, à savoir la résistivité de la base et de l'émetteur, la résistivité des métallisations et la qualité du contact entre l'émetteur et les métallisations. La résistance série agit principalement sur le courant de court-circuit.

Des pertes significatives de puissance peuvent aussi être causées par la présence de résistances de court-circuit (shunt). Les résistances de court-circuit sont principalement dues à des défauts de fabrication. La résistance de court-circuit agit sur la tension de circuit ouvert.

II.1.4.1 Génération des porteurs de charge dans la structure

Lorsque des photons sont absorbés par la cellule photovoltaïque, des paires électron-trou sont générées plus ou moins profondément dans la structure. Les photons de haute énergie (faible longueur d'onde) sont absorbés en surface de la structure, tandis que les photons de plus faible énergie (à plus grande longueur d'onde) sont moins absorbés en surface et parcourent donc une distance plus grande dans la structure.

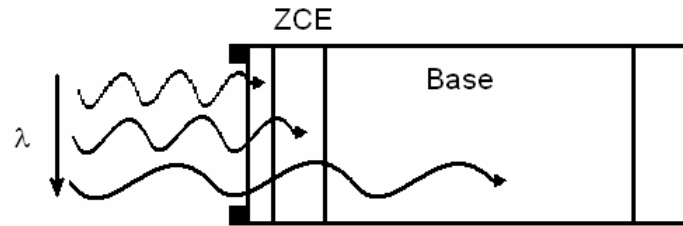


Figure 33 : Représentation schématique de la profondeur de pénétration des longueurs d'onde dans la cellule photovoltaïque.

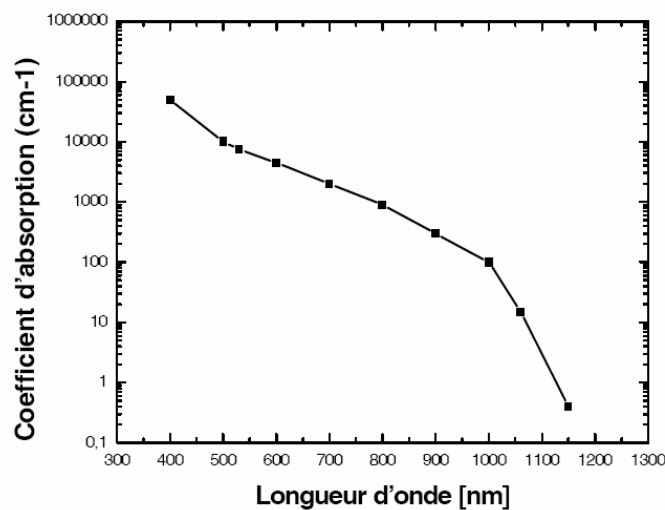


Figure 34 : Coefficient d'absorption en fonction de la longueur d'onde.

Le silicium est un matériau qui absorbe moins bien la lumière que d'autres matériaux semi-conducteurs à bande interdite à transition directe. La quantité de lumière transmise dans le silicium s'exprime à partir de la loi de Lambert :

$$I = I_0 \exp(-\alpha z) \quad (\text{II.16})$$

α = coefficient d'absorption du silicium (cm^{-1}), z = épaisseur de matière traversée (cm), I = intensité transmise, I_0 = intensité incidente.

II.2 Procédé standard de fabrication des cellules photovoltaïques en silicium cristallin

Cette partie présente l'architecture de la cellule photovoltaïque standard sur silicium de type p. Le procédé de fabrication de la cellule standard est ensuite expliqué en détails. Une attention particulière sera donnée sur les bénéfices qu'il est possible de tirer de chaque étape

de procédé (effet getter de la diffusion phosphore, hydrogénation du volume pendant l'étape de recuit infrarouge après dépôt de nitrure).

II.2.1 Mise en œuvre de la structure standard sur silicium de type p

La figure n°35 présente la structure d'une cellule standard sur substrat de silicium de type p. Une cellule photovoltaïque est une jonction p-n très dissymétrique. Les différents éléments composant la structure sont :

- la base qui est le substrat de type p (dopé au bore).
- l'émetteur dopé n^+ (au phosphore) permettant de former la jonction p-n avec la base.
- le Back Surface Field : BSF (ou champ répulsif en face arrière) dopé p^+ (à l'aluminium).
- la couche antireflet en face avant : CAR (en nitrure de silicium SiN_x).
- les contacts en face avant et en face arrière pour permettre la collecte des porteurs de charge et la mise en module.

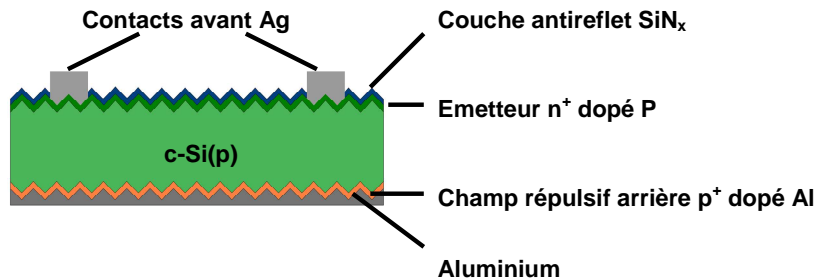


Figure 35 : Schéma de la structure standard.

Les substrats de silicium utilisés peuvent être de type monocristallin (sc-Si : single-crystalline silicon) ou multicristallin (mc-Si : multicrystalline silicon). La résistivité des plaques varie en général de 0.5 à 2.0 $\Omega\cdot\text{cm}$, ce qui équivaut à une concentration en dopants de bore d'environ $7.2 \cdot 10^{15}$ à $3.2 \cdot 10^{16} \text{ cm}^{-3}$.

II.2.2 Nettoyage et texturation des plaques

Les substrats présentent des surfaces écrouies et pleines d'impuretés sur plusieurs microns à cause du sciage mécanique des plaques. La texturation alcaline ou acide permet d'éliminer cette zone perturbée d'un point de vue cristallographique. Les plaques sont plongées dans un bain au KOH à 1% pour la gravure alcaline. Cette attaque anisotrope des plans cristallographiques denses (111), (110) et (100) engendre des pyramides de 5 à 10 μm de hauteur et permettent de mieux piéger la lumière. Cette opération permet ainsi de diminuer la réflectivité du substrat car la trajectoire des photons est déviée (figure n° 36 et 37), ce qui permet également de générer des porteurs de charge plus « près » de la surface.

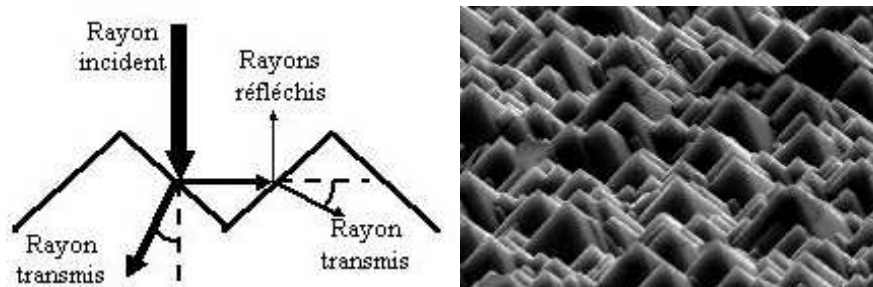


Figure 36 : Trajectoire d'un rayon lumineux arrivant sur une surface texturée (gauche) ; plaque de silicium après texturation (droite).

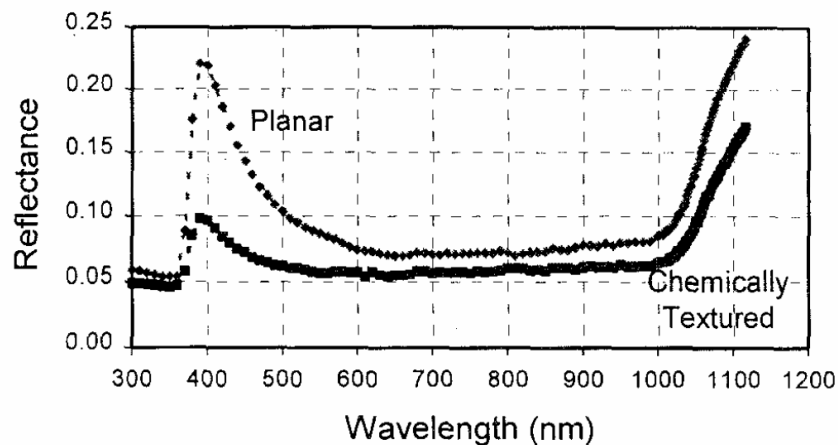


Figure 37 : Réflectivités à différentes longueurs d'ondes pour une surface texturée chimiquement et une surface plane [5] comportant une couche antireflet.

La figure n°38 représente la réflectivité pour deux plaquettes de silicium ; monocristalline et multicristalline avant et après étape de texturation KOH. On peut constater que la réflectivité de la plaquette monocristalline est diminuée sur toute la gamme de longueur d'onde sondée. En effet, la réflectivité effective passe de 33.4% à 13.5%. La texturation KOH

est donc bien adaptée au silicium monocristallin. En ce qui concerne le silicium multicristallin, la réflectivité n'est guère diminuée, puisque la valeur de R_{eff} reste sensiblement la même avant et après étape de texturation. La texturation KOH n'est pas bien adaptée au silicium multicristallin. Cela s'explique par le fait que l'orientation cristalline de chaque grain est différente et lors de la texturation, uniquement les plans cristallographiques denses sont attaqués. Les pyramides auront alors des orientations différentes selon chaque grain texturé et la lumière arrivant sur la surface du dispositif ne sera pas capturée de manière optimale. Sur silicium multicristallin, il sera préférable d'utiliser une texturation acide, plus homogène où tous les grains de silicium seront texturés de manière identique.

La texturation est suivie d'un nettoyage à l'acide fluorhydrique (HF) afin de neutraliser la réaction chimique, éliminer d'éventuelles traces d'impuretés et de désoxyder la surface des plaquettes.

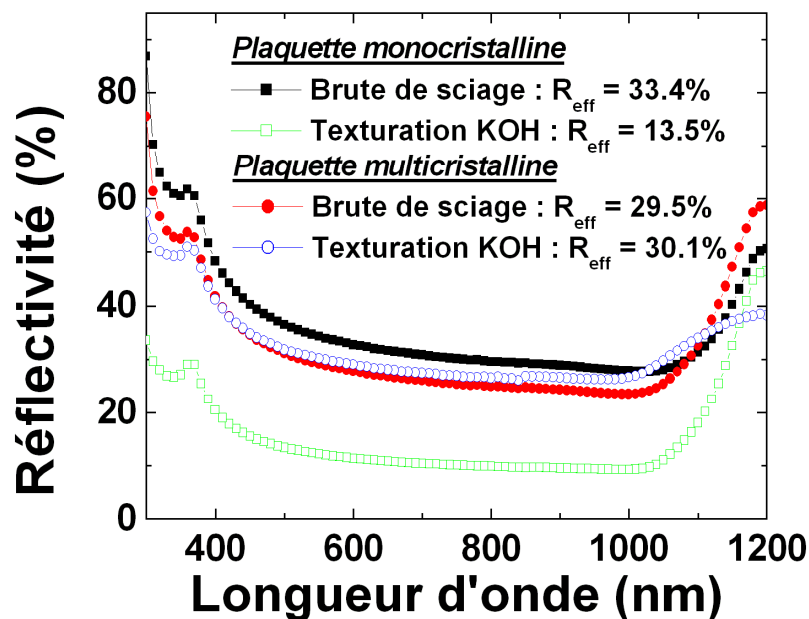


Figure 38 : Evolution de la réflectivité en fonction de la longueur d'onde d'une plaquette de silicium monocristalline et d'une plaquette de silicium multicristalline avant (brut de sciage) et après texturation au KOH.

II.2.3 Réalisation de l'émetteur

L'émetteur est réalisé par diffusion de phosphore en phase gazeuse. Cette étape permet de réaliser la jonction p-n du dispositif. D'un point de vue industriel, cette technique permet

de réaliser une diffusion homogène sans contamination métallique à des cadences de production soutenues.

Le phénomène de diffusion correspond à la migration d'une espèce sous l'effet de l'agitation thermique et peut être mis en équation grâce à la première loi de Fick :

$$J = -D \frac{\partial C}{\partial x} \quad (\text{II.17})$$

J représente le flux d'impuretés, C le gradient de concentration et D le coefficient de diffusion exprimé en cm²/s. Le signe '-' signifie que la diffusion a lieu des zones à forte concentration vers des zones à faibles concentrations. Le coefficient de diffusion D s'exprime en fonction de la température (T) :

$$D = D_0 \exp\left(-\frac{\varepsilon_D}{kT}\right) \quad (\text{II.18})$$

Où k est la constante de Boltzmann et ε_D est l'énergie d'activation nécessaire à la mobilité des impuretés dans le matériau considéré.

La deuxième loi de Fick permet de connaître l'évolution temporelle de la concentration d'espèces diffusantes en un point donné. L'équation de continuité de la diffusion s'exprime alors :

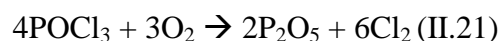
$$\frac{\partial C}{\partial t} = -\frac{\partial J}{\partial x} = D \frac{\partial^2 C}{\partial x^2} \quad (\text{II.19})$$

Puisque la source dopante est considérée comme constante voire infinie lors de la diffusion, la solution de l'équation (II.19) fait appel à la fonction erfc (erreur complémentaire) :

$$C(x,t) = C_0 \operatorname{erfc}\left(\frac{x}{2\sqrt{Dt}}\right) \quad (\text{II.20})$$

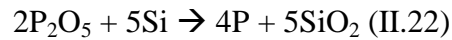
La diffusion du phosphore se décompose en deux étapes : le « deposit » et le « drive-in ». La première étape est la formation du PSG (Phosphorous Surface Glass) en surface du silicium qui est un oxyde fortement dopé au phosphore réalisé à faible pression à des températures comprises entre 800 et 900 °C. Le gaz porteur N₂ après bullage dans une source liquide de POCl₃ est injecté dans le four de diffusion avec un flux d'O₂.

Réaction chimique du deposit :



L'étape de drive-in permet la diffusion du phosphore de l'oxyde vers le substrat de silicium. Cette étape est réalisée sous flux de N₂.

Réaction chimique du drive-in :



Les émetteurs réalisés ont typiquement une profondeur de jonction de $0.4\mu\text{m}$ et un profil de dopage de type erreur complémentaire (erfc). La concentration en surface doit être suffisante de manière à permettre le contact métal-semiconducteur ($> 2.10^{20} \text{ cm}^{-3}$). Cet émetteur dont la concentration en dopants actifs ou inactifs varie selon la température de diffusion (figure n°39) est très recombinaison, notamment en termes de recombinaisons Auger.

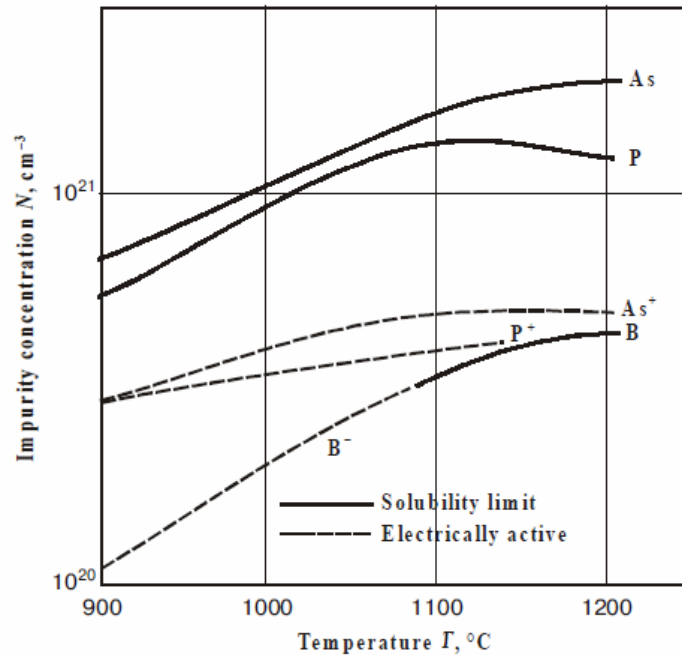


Figure 39 : Solubilité limite (traits pleins) et concentration limite d'impuretés électriquement actives (traits pointillés) dans le silicium pour le bore, le phosphore et l'arsenic [6].

Une fois la diffusion terminée, les plaques sont trempées dans un bain de HF à 5% de manière à éliminer le verre de phosphore (P_2O_5) présent à la surface des plaques.

- Effet getter de la diffusion phosphore [7] :

La diffusion phosphore permet également de purifier le volume par effet getter. La couche dopée au phosphore piège les impuretés indésirables comme le fer, le cuivre ou le nickel. L'effet getter a pour effet de retirer ces impuretés dans des zones peu actives où elles ne pourront pas avoir d'influence sur le fonctionnement de la cellule photovoltaïque. L'effet getter se décompose en trois étapes :

- extraction des impuretés des précipités ou des sites substitutionnels à une température élevée, souvent supérieure à 800°C .

- diffusion rapide vers les zones de piégeage.
- fixation des impuretés qui parviennent aux sites ou zones de piégeage soit par précipitation des impuretés en sursaturation, soit par ségrégation des impuretés.

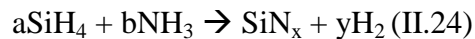
II.2.4 Dépôt de la couche antireflet

La couche antireflet (CAR) permet de diminuer la réflectivité des plaquettes de manière à ce qu'un maximum de photons soient absorbés dans le dispositif. Celle-ci est déposée dans un réacteur plasma. Avec les lois de Snell-Descartes, il est alors possible de connaître l'épaisseur de la couche antireflet à déposer :

$$n_1 \cdot \sin \theta_1 = n_2 \cdot \sin \theta_2, n_2 \cdot \sin \theta_2 = n_3 \cdot \sin \theta_3 \quad (\text{II.23})$$

Dans le cas d'un rayon incident venant de l'extérieur, on souhaite obtenir la configuration suivante : $\theta_1 > \theta_2 > \theta_3$. De même, pour un rayon provenant du volume de la cellule, une telle configuration permet de confiner le rayon en favorisant les probabilités de réflexion totale. Il convient donc de suivre la tendance suivante concernant les indices de réfraction des couches superposées : $n_1 < n_2 < n_3$. La CAR doit donc présenter un indice de réfraction n_2 compris entre 1 (indice de l'air) et 3,58 (indice du silicium à 635 nm).

Le matériau classiquement déposé pour constituer cette CAR est le SiN (nitrure de silicium) qui permet également de passiver efficacement la surface de l'émetteur phosphore. Les gaz réactant sont du silane (SiH_4) et de l'ammoniac (NH_3). La réaction de dépôt est la suivante :



Après dissociation du SiH_4 et du NH_3 , une couche de SiN_x est formée à la surface de la plaque. L'indice de réfraction de la CAR n_{CAR} peut être modulé en faisant varier le rapport $R = \frac{[\text{NH}_3]}{[\text{SiH}_4]}$, qui est présenté dans la figure n°40.

L'épaisseur de la CAR doit être optimisée de manière à obtenir des interférences destructives des rayons réfléchis à l'interface air/CAR et CAR/silicium. L'épaisseur de la CAR est calculée de la manière suivante :

$$d_{\text{CAR}} = \frac{(2N+1)\lambda}{4n_{\text{CAR}}} \quad (\text{II.25})$$

Donc pour un indice de réfraction de 2.1 l'épaisseur optimale à $\lambda = 635$ nm est de 75 nm.

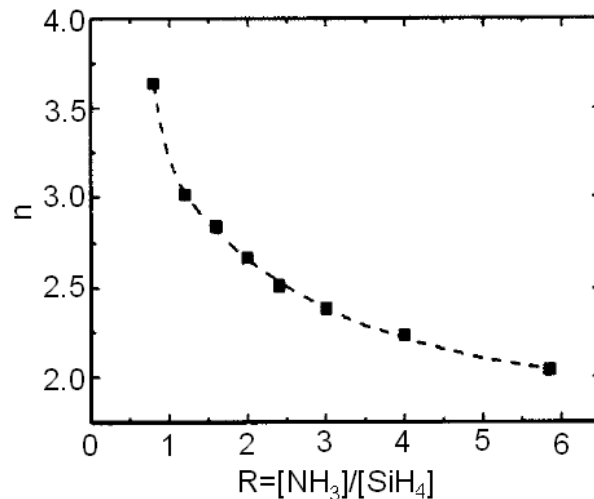


Figure 40 : Variation de l'indice de réfraction de la CAR en fonction du rapport R [8]

- Passivation par les atomes d'hydrogène :

Les atomes d'hydrogène présents dans la couche de SiN_x et provenant des précurseurs gazeux SiH_4 et NH_3 diffusent sur quelques microns dans la plaque lors de l'étape de recuit des métallisations [9]. Ces atomes d'hydrogène vont passiver, d'une part les liaisons pendantes à l'interface CAR/silicium, et d'autre part les défauts cristallographiques et les impuretés présentes dans le volume du semi-conducteur. Les taux de recombinaisons volumique et surfacique des porteurs photogénérés vont ainsi baisser de façon non négligeable. Cet effet, hautement remarquable dans le silicium multicristallin, permet d'augmenter sensiblement la durée de vie des porteurs de charge au sein du matériau et ainsi d'obtenir des cellules de meilleure qualité électronique et donc des rendements de conversion plus élevés [10].

II.2.5 Sérigraphie des métallisations

L'étape de sérigraphie permet de déposer les contacts métalliques sur la plaquette de silicium. La sérigraphie consiste à faire passer une pâte visqueuse au travers d'un écran de sérigraphie. L'épaisseur des dépôts est relativement élevée et peut atteindre 30 μm de hauteur [11]. Le dépôt est effectué successivement sur les deux faces de la plaque.

En face avant, le motif déposé est constitué de lignes fines appelées doigts, reliés par des bus plus larges. La métallisation déposée sur le nitrure de silicium en face avant est en argent, car c'est l'élément qui présente une des conductivités électriques les plus importantes. La résistance série est ainsi réduite au maximum. Les éléments de la grille présentent une

largeur et une hauteur assez grandes afin d'améliorer le passage du courant tout en limitant les pertes dues à l'effet d'ombrage.



Figure 41 : Détail d'un écran de sérigraphie (gauche) et principe de la sérigraphie (droite) [12]

La face arrière de la plaque est sérigraphiée sur toute sa surface à l'aide d'une pâte d'aluminium. L'aluminium étant un élément dopant dans le silicium, il permettra lors du recuit des métallisations la création d'un champ arrière répulsif arrière, BSF (Back Surface Field).

Les pâtes de sérigraphie sont constituées de particules de métaux actifs (de 1 à 10 μm de diamètre), de fritte de verre (principalement B_2O_3 et PbO), de solvants et de liants organiques [13]. La fritte de verre, qui fond à 700 $^{\circ}\text{C}$, a pour but de percer la couche de nitrure anti-réfléchissante en face avant lors du recuit, d'améliorer l'accroche de la pâte avec l'émetteur et de favoriser le frittage des particules métalliques afin de réduire la résistance de contact. Le rôle des solvants est de fluidifier le mélange afin de faciliter la sérigraphie. La cohésion entre les différents éléments est assurée par les liants organiques.

II.2.6 Recuit des métallisations

Cette étape importante de l'élaboration d'une cellule photovoltaïque vise avant tout la prise de contact sur la face avant et la face arrière. En face avant, la grille vient percer la couche de nitrure pour entrer en contact avec l'émetteur. En face arrière, il y a création du BSF (Back Surface Field) lors de cette étape. Dans le volume, il y a passivation par les atomes d'hydrogène provenant de la couche de nitrure.

Le recuit est composé de plusieurs étapes (figure n°42). Dans un premier temps, les liants organiques des pâtes de sérigraphie s'évaporent entre 400 - 600 $^{\circ}\text{C}$, c'est la phase de déliantage. La couche sérigraphiée est alors constituée uniquement d'une matrice poreuse de particules d'aluminium et de fritte de verre. A partir de 660 $^{\circ}\text{C}$ et jusqu'à environ 825 $^{\circ}\text{C}$,

l'aluminium contenu dans les enveloppes d' Al_2O_3 fond et diffuse très profondément dans le silicium ; un alliage Al-Si liquide se forme. Lors de la phase de refroidissement, l'alliage se rétracte et laisse derrière lui une couche de silicium surdopée p^+ . Dans le même temps, l'argent en face avant diffuse très peu afin de ne pas court-circuiter l'émetteur.

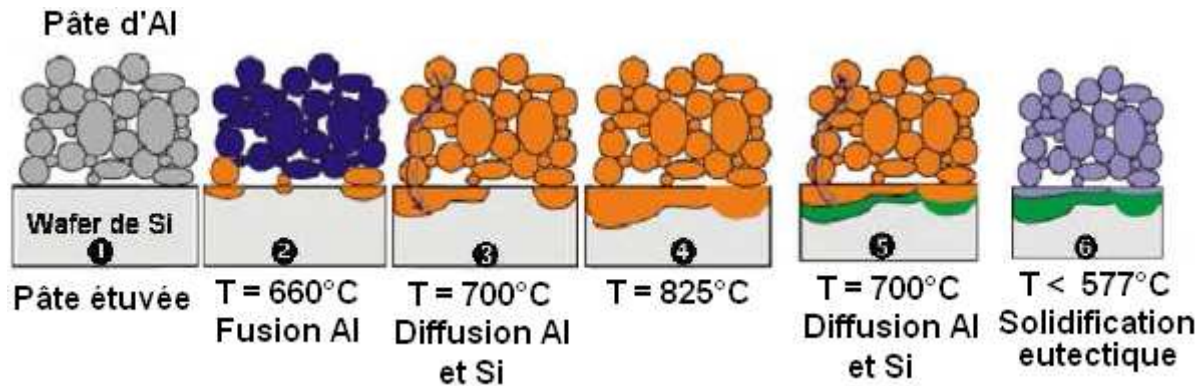


Figure 42: Formation du contact face arrière [14]

A la jonction des zones p de la base et p^+ créée par l'aluminium, un champ électrique E est formé, c'est le BSF. Celui-ci, orienté de p vers p^+ , agira comme une force répulsive sur les électrons. Les porteurs minoritaires de la base seront repoussés de l'arrière de la cellule, zone recombinaison, vers la jonction p-n. Cette couche surdopée permet donc une passivation par effet de champ en diminuant les recombinaisons en face arrière.

- Passivation volumique par effet getter de l'alliage Al-Si [7] :

Cet effet getter est principalement développé par un mécanisme de ségrégation. Le diagramme de phase Al-Si présentant un eutectique à 577°C , il y a formation d'un alliage liquide lors du recuit dont la solubilité est de 1 à 10 % pour beaucoup de métaux, comme le fer, le cuivre et le nickel. Ainsi ces impuretés tendent à migrer du substrat vers l'alliage Al-Si, zone p^+ .

II.2.7 Ouverture de la jonction au laser

Lors de la formation de l'émetteur n^+ par diffusion phosphore, celui-ci est présent sur les faces avant et arrière ainsi que sur les côtés des plaques. La cellule est donc, après le recuit des contacts métalliques, court-circuitée par la présence de la jonction sur ses bords. Il faut

donc isoler la zone n^+ . Cette isolation est réalisée à l'aide d'un laser en suivant le pourtour de la plaque.

II.3 Fabrication des cellules photovoltaïques sur substrat de silicium de type n

Avec la technologie homojonction, les deux principaux types d'architecture sur substrat de silicium de type n sont : - la structure à émetteur inversé [57] et - la structure à émetteur bore. Cette partie traite uniquement de la structure à émetteur bore.

L'architecture de cette structure reprend celle de la cellule standard sur silicium de type p avec un émetteur en face avant et un BSF en face arrière (figure n°43). Ici l'émetteur est formé par un surdopage p^+ au bore en face avant et le BSF est formé par surdopage n^+ au phosphore en face arrière. L'avantage de cette structure par rapport à la structure à émetteur inversé réside dans le fait qu'elle est mieux adaptée aux substrats de mauvaise qualité, donc à des substrats mc-Si purifiés par voie métallurgique tout particulièrement. Le procédé de fabrication est cependant plus énergivore que le procédé standard, puisque deux diffusions gazeuses à haute température : BCl_3 et $POCl_3$ sont nécessaires pour former l'émetteur et le BSF. Des procédés simplifiés existent, comme la co-diffusion [15] ou l'émetteur et le BSF sont créés simultanément en une seule étape de diffusion gazeuse. La passivation de l'émetteur bore nécessite un oxyde thermique à haute température, mais la encore des alternatives existent, comme l'utilisation d' Al_2O_3 ou la création d'un oxyde chimique [15, 16].

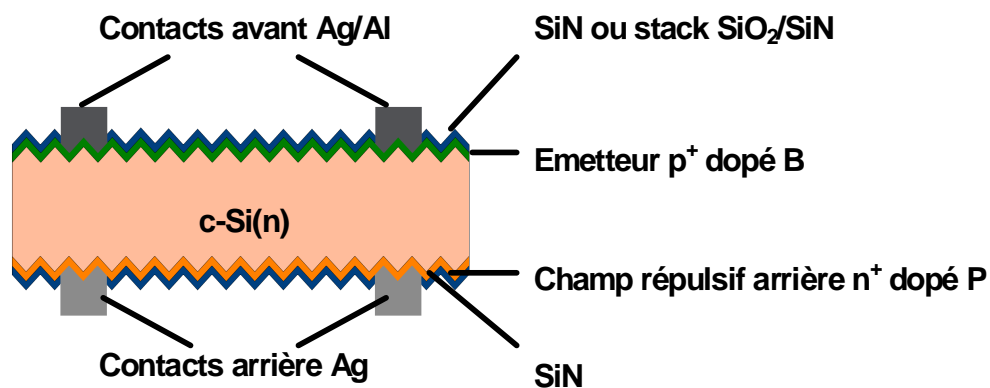


Figure 43 : Vue en coupe de la structure de base d'une cellule photovoltaïque sur substrat de silicium de type n à émetteur bore.

II.3.1 Formation de l'émetteur bore

Sur ce type de structure, l'émetteur est réalisé par diffusion de bore à haute température à l'aide de précurseurs gazeux de BBr_3 ou BCl_3 . Cette diffusion est réalisée à des températures supérieures à 900°C , contrairement à la diffusion phosphore qui est réalisée aux alentours de 850°C (cf. figure n°39). Cette augmentation de la température de diffusion bore par rapport à la diffusion phosphore est nécessaire pour obtenir des dopages d'émetteurs similaires, puisque le coefficient de diffusion (D) du bore est de $2.64 \text{ cm}^2/\text{s}$ contre $3.19 \text{ cm}^2/\text{s}$ pour le phosphore [17]. Cette étape de diffusion du bore peut diminuer la qualité électrique ou la durée de vie des porteurs minoritaires du silicium multicristallin en provoquant la redistribution d'impuretés dans le volume qui étaient initialement présentes sous forme de précipités aux joints de grains.

II.3.2 Passivation de l'émetteur bore

L'étape de passivation de l'émetteur bore est un élément important du procédé de fabrication des cellules photovoltaïques. Cette passivation de surface, traditionnellement effectuée avec du SiN pour le procédé standard n'est pas adapté à une surface dopée p^+ . Des travaux effectués par Petres *et al.* [18] ont montré que la passivation d'un émetteur dopé p^+ par du SiN ne convient pas et engendre une passivation médiocre. Cela s'explique par le fait que le SiN présente une densité importante de charges fixes positives ($Q_f = 2.3 \cdot 10^{12} \text{ cm}^{-2}$) engendrant une couche d'inversion négative sous le SiN favorisant ainsi la recombinaison des trous [19]. En effet les travaux de Petres montrent une diminution du V_{oc} induit de 596 mV à 575 mV lorsque du SiN est utilisé pour passiver une surface dopée p^+ en comparaison à une surface non dopée. Lors de cette étude, il est mis en évidence que l'utilisation de SiO_2 ou de SiC est mieux adapté pour passiver une surface dopée p^+ .

Mihailetchi *et al.* [20] a développé un NAOS (Nitric Acid Oxydation of Silicon) pour passiver les émetteurs dopés p^+ . En effet, cette technique de dépôt par trempage dans un bain d'acide nitrique permet de former un dépôt d'oxyde de silicium de 1.5 nm d'épaisseur en surface, ce qui permet d'augmenter le rendement de 2% absolu sur silicium multicristallin. L'amélioration du NAOS par Naber *et al.* [21] a permis de passer de 18.3% de rendement de conversion à 18.5% sur silicium monocristallin.

D'autres méthodes de passivation des surfaces dopées p^+ ont également été développées, comme la surcompensation de l'émetteur bore par diffusion légère de phosphore (Benick *et al.* [22]), ce qui crée une couche d'inversion n^+ en surface. La création de cette couche d'inversion permet ainsi d'utiliser la technologie standard de passivation, comme le SiO_2 ou le SiN . Des courants de saturation d'émetteur (J_{0e}) de 49 fA/cm^2 avec une passivation au SiO_2 ont été obtenus. Un rendement de conversion de 21.7% avec un V_{oc} de 676 mV a été obtenu avec cette technique appelée EPF (Emitter Passivated by a Floating junction).

Hoex *et al.* [16] ont démontré l'excellente qualité de passivation par de l' Al_2O_3 déposé par PALD (Plasma-assisted Atomic Layer Deposition), diélectrique présentant une densité élevée de charges fixes négatives ($Q_f \sim 1.10^{13} \text{ cm}^{-2}$). Cette technique de passivation leur a ainsi permit d'obtenir des courants de saturation d'émetteur très faibles de l'ordre de 10 fA/cm^2 et de 30 fA/cm^2 sur des émetteurs dopés p^+ de $> 100 \Omega/\square$ et $54 \Omega/\square$ respectivement.

II.3.3 Dépôt des métallisations

Si les premières cellules réalisées sur silicium de type n avec émetteur bore employaient la technique de photolithographie suivie d'un recuit infrarouge [23], le dépôt des métallisations par sérigraphie de pâte Ag/Al est actuellement largement utilisé. La technique de sérigraphie permet de réduire considérablement les coûts de fabrication. Les premiers essais réalisés avec cette technique donnaient des facteurs de forme inférieurs à 74% [24] (sur silicium de type p les facteurs de forme sont typiquement de 79 – 80%). Les différents fabricants de pâtes de sérigraphie concentrent actuellement leurs efforts sur le développement de pâtes adaptées à un émetteur bore. Les essais réalisés concernent l'ajout d'aluminium et de silicium dans une pâte d'argent (les proportions exactes ne sont pas connues puisque les fabricants restent discrets sur ce point). L'industriel Yingli [25] obtient actuellement des facteurs de forme de 78.5% avec leur pâte de sérigraphie. Des études doivent cependant se poursuivre sur l'étude de la formation du contact qui est influencée par la présence d'aluminium dans la pâte de sérigraphie.

II.3.4 Etat de l'art des performances des cellules photovoltaïques type n homojonction à émetteur bore

Cet état de l'art se concentre sur les performances cellules obtenues sur grande surface, donc attrayantes d'un point de vue industriel.

Avec la technique de sérigraphie, ECN en collaboration avec les industriels Yingli et Tempress obtiennent un rendement de conversion de 19.9 % sur silicium Cz de surface 240 cm² [26]. L'émetteur bore est réalisé par diffusion gazeuse de BBr₃ et la passivation de l'émetteur s'effectue par NAOS [20].

L'ISC Konstanz en collaboration avec Bosch Solar montrent un rendement de conversion de 19.7 % sur silicium Cz de surface 241 cm² [27]. Le dépôt des métallisations est réalisé par « plating ».

INES obtient un rendement de conversion de 19.3 % sur silicium Cz de 148.6 cm² [28]. La diffusion de l'émetteur bore est réalisée par une source gazeuse de BCl₃ et la passivation de l'émetteur utilise une bicouche SiO₂ thermique / SiN PECVD. Il est intéressant de remarquer que le facteur de forme obtenu est de 79.5 %.

Ces trois instituts développent leur technologie sur une architecture de cellule bifaciale (figure n°43) avec une grille déposée en face arrière. En développant des modules adaptés à cette architecture (face arrière transparente, systèmes d'optique permettant de réfléchir la lumière sur la face arrière), un gain en énergie de 30 % est alors possible [26].

Puisque ces instituts emploient des substrats de silicium de type n non compensé (présence de phosphore uniquement), les cellules fabriquées, contrairement aux cellules fabriquées sur substrat de type p ne subiront aucune dégradation sous éclairage du fait de l'absence de complexes BO.

Sur une architecture de cellule non bifaciale, le Fraunhofer ISE obtient des rendements de conversion de 19.4 % sur silicium Cz de 149 cm² et de 19.6 % sur silicium FZ de 141 cm² [29]. La passivation de l'émetteur bore est réalisé par une bicouche Al₂O₃ / SiN. La face arrière de la cellule est métallisée sur toute sa surface et les métallisations en face avant sont réalisées par « plating ».

On peut encore citer Benick *et al.* [56] qui obtient un rendement de conversion maximal de 23.2 % sur des cellules de 4 cm² de surface en passivant la face avant de la cellule

avec une couche d'Al₂O₃. La texturation en face avant des cellules est réalisée par pyramides inversées et les contacts sont constitués d'un alliage de Al/Ti/Pd/Ag.

Tableau 6 : Etat de l'art des performances cellule obtenues par différents instituts sur des plaquettes de silicium de grande surface.

Laboratoire	Surface (cm ²)	V _{co} (mV)	J _{cc} (mA/cm ²)	FF(%)	η (%)
ECN	Cz 240	-	-	-	19.9
ISC	Cz 241	644	38.5	79.4	19.7
INES	Cz 148.6	631	38.1	78.0	19.3
Fraunhofer ISE	Cz 149	648.1	37.6	79.8	19.4
	FZ 141	648.9	38.5	78.3	19.6

La partie qui suit présente les techniques de caractérisation utilisées dans le cadre de ce travail de thèse.

II.4 Outils de caractérisation

II.4.1 Mesure de résistivité : méthode des quatre pointes

Avec la durée de vie des porteurs de charge, la résistivité (ρ) est une caractéristique importante d'un matériau semi-conducteur. En effet, la mesure de résistivité permet de connaître la valeur de dopage initial (N_A pour le silicium de type p et N_D pour le silicium de type n) d'un échantillon de silicium non compensé.

Dans le cas du silicium de type p : $\rho = 1/(q\mu_p p)$ avec $p \approx N_A$ et dans le cas du silicium de type n : $\rho = 1/(q\mu_n n)$ avec $n \approx N_D$. q représente la charge élémentaire de l'électron et μ_n et μ_p représentent respectivement les mobilités des électrons et des trous. La mesure de résistivité d'un échantillon semi-conducteur s'effectue à l'aide de quatre pointes équidistantes (espacement e) en tungstène [30]. Un courant électrique est créé entre les pointes extérieures et la valeur de tension est mesurée entre les pointes centrales (figure n°44). Il est ensuite possible de déterminer la résistance carré (R_{\square} en Ω/\square) de la couche mesurée. Celle-ci s'obtient par :

$$R_{\square} = \frac{\pi}{\ln(2)} \times \frac{V}{I} \quad (\text{II.26})$$

Pour que cette mesure soit valable, il est nécessaire que la surface de la couche mesurée soit considérée comme infinie ($> 10 \text{ e}$), suffisamment fine ($< 0.4 \text{ e}$) et que la mesure soit effectuée à 25°C . Le cas échéant, il sera alors nécessaire d'introduire des facteurs correcteurs de forme (cas d'un silicium massif), d'épaisseur ou de température.

Il est alors possible de déterminer la résistivité de la couche :

$$\rho = R_{\square} \times d \text{ (II.27)}$$

d étant l'épaisseur de la couche mesurée.

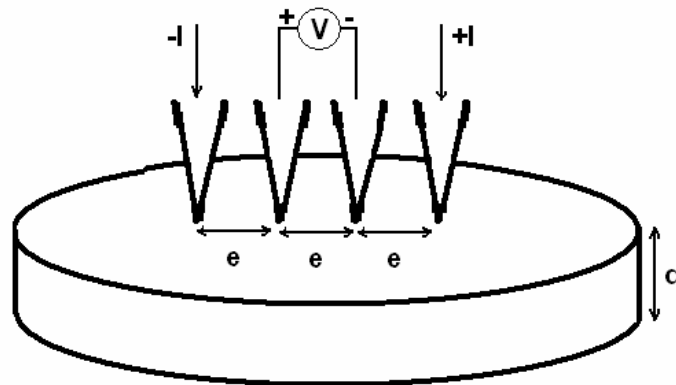


Figure 44 : Schéma de fonctionnement de la technique de mesure 4 pointes.

II.4.2 Mesure de durée de vie des porteurs de charge dans le silicium cristallin

La durée de vie effective de recombinaison des porteurs de charge (τ_{eff}) est également un paramètre important pour caractériser un matériau semi-conducteur. Sa connaissance permet d'évaluer la qualité électronique d'un matériau [7, 31]. Elle est également utile pour évaluer l'impact des étapes de procédé dans le cas de la fabrication des cellules photovoltaïques. De nombreuses techniques de mesures de durée de vie ont donc été développées [32]. Dans le cadre de ce travail de thèse, deux méthodes de mesure de durée de vie ont été employées : - la méthode de décroissance de la photoconductivité (PCD) et – la méthode de mesure de la photoconductivité en état de quasi équilibre (QssPC).

II.4.2.1 La technique de mesure PCD (Photoconductance decay method)

La mesure PCD implique la génération de porteurs de charge excédentaires à l'aide d'une brève impulsion lumineuse à décroissance rapide. La décroissance de la

photoconductivité résultant du retour à l'équilibre des porteurs de charge permet ainsi de calculer la durée de vie de recombinaison des porteurs de charge. A la suite de l'impulsion lumineuse, l'excès de conductance nette $\Delta\sigma$ est égale à :

$$\Delta\sigma = \Delta n \cdot q \cdot (\mu_n + \mu_p) \cdot W \quad (\text{II.28})$$

Δn est la densité de porteurs de charge en excès, μ_n et μ_p représentent les mobilités d'électrons et de trous, W l'épaisseur de l'échantillon à mesurer et q la charge élémentaire de l'électron. Avec un modèle de mobilités des porteurs dépendant de la densité de porteurs de charge, il est possible de déterminer Δn à partir de chaque valeur de $\Delta\sigma$ et la durée de vie s'écrit alors :

$$\tau_{eff} = \frac{\Delta n}{d\Delta n / dt} \quad (\text{II.29})$$

Pour effectuer les mesures de durée de vie PCD, deux méthodes distinctes existent : - μ W-PCD (micro Wave PCD) où la mesure s'effectue par réflexion de microondes sur l'échantillon et - IC-PCD (Inductively-Coupled PCD) où la mesure s'effectue par couplage inductif. La différence entre les deux méthodes repose sur la méthode de détection de la photoconductivité. Dans le cadre de ce travail de thèse, ces deux techniques de mesure ont été utilisées.

Dans le cas de la mesure μ W-PCD, la réflectivité des microondes n'est pas une fonction linéaire de la densité de charges libres. Il n'est alors pas possible de remonter à la valeur absolue de $\Delta\sigma$; cette mesure ne prend donc pas en compte la dépendance de la durée de vie avec le niveau d'injection. La technique de mesure considère une décroissance exponentielle de la photoconductivité après arrêt de l'éclairement :

$$\Delta\sigma(t) = \sigma_0 \left(1 + \exp\left(-\frac{t}{\tau_{eff}}\right) \right) \quad (\text{II.30})$$

La technique de mesure μ W-PCD utilisée dans le cadre de ce travail de thèse utilise une impulsion laser de longueur d'onde 904 nm comme source d'excitation. Les porteurs de charge sont donc générés près de la surface à environ 30 μ m de profondeur. La puissance lumineuse de l'excitation est d'environ 1320 W/cm² et la mesure étant sensible à des variations de conductivité supérieures au dopage de l'échantillon, les mesures sont donc effectuées en condition de fort niveau d'injection.

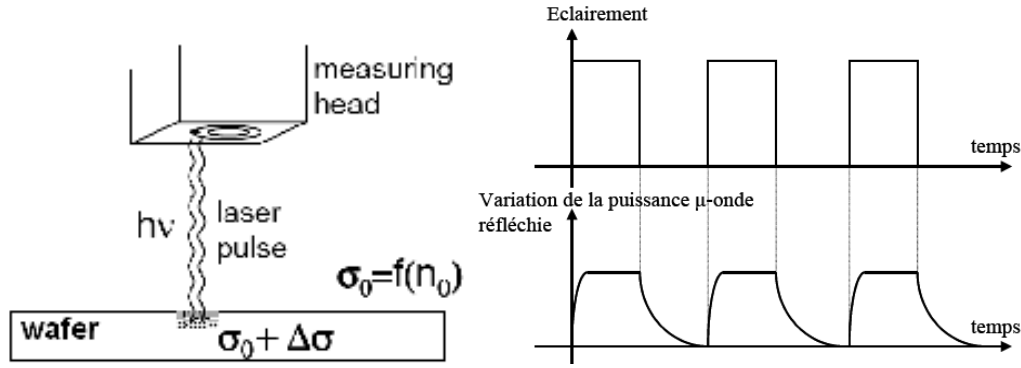


Figure 45 : Principe de fonctionnement de la mesure μ WPCD [7, 12]. Tête de mesure et laser sont cote à cote.

Cette technique de mesure utilise une succession d'impulsions laser d'une durée de 200 ns et l'intervalle de temps séparant chaque impulsion vaut environ 10τ .

II.4.2.2 La technique de mesure QssPC (Quasi Steady State Photoconductance method)

C'est une technique de mesure sans contact développée par Sinton et Cuevas en 1996 [33, 34, 35]. La mesure s'effectue par couplage inductif. Cette méthode de mesure en quasi équilibre permet de mesurer τ_{eff} en calculant:

$$\tau = \frac{\Delta n}{G} \quad (\text{II.31})$$

G représente le taux de génération de porteurs créés par la lumière incidente. Si la lumière incidente était maintenue constante, le système est alors en condition d'équilibre, mais serait sujet à un échauffement qui viendrait modifier sa durée de vie. Pour éviter l'échauffement, la lumière incidente est progressivement réduite à zéro en quelques millisecondes. La décroissance est cependant suffisamment longue pour assurer que le système reste en condition de quasi équilibre en termes de recombinaisons, excepté dans le cas de durées de vie très longues. La décroissance lente de l'intensité lumineuse a l'avantage de produire une large gamme de concentration de porteurs de charge avec laquelle la durée de vie peut être calculée. La quantité Δn est déterminée pour chaque point de la courbe de décroissance par la formule :

$$\Delta\sigma = \Delta n \cdot q \cdot (\mu_n + \mu_p) \cdot W \quad (\text{II.32})$$

Cependant, il est nécessaire de connaître le taux de génération G pour chaque point de la courbe. Celui-ci est déterminé en mesurant l'intensité de décroissance du flash avec une

cellule de référence. La durée de vie effective est proportionnelle au rapport entre la photoconductance et le signal de la cellule de référence.

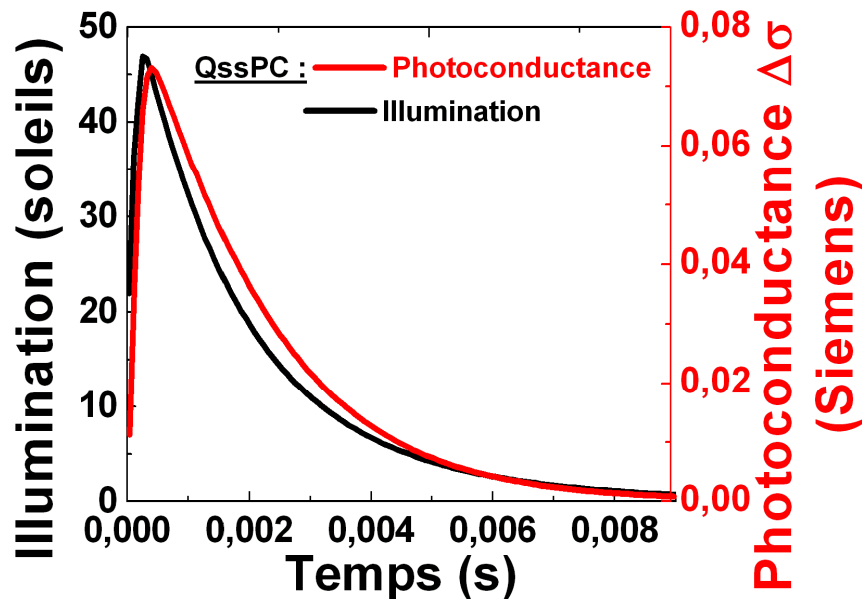


Figure 46 : Evolution de l'illumination et du signal de photoconductance résultant en fonction du temps pour un substrat Cz de 0.3 Ω .cm.

La figure n°46 représente une mesure de durée de vie par la méthode QssPC. Cette technique de mesure est particulièrement bien adaptée pour des substrats présentant de faibles durées de vie puisque les porteurs de charge peuvent être considérés en condition de quasi équilibre pendant la durée du flash. La mesure n'est plus adaptée pour des substrats présentant des durées de vie élevées (typiquement $> 200\mu\text{s}$) puisque la décroissance du flash est de l'ordre de 2 ms et que la décroissance du flash doit être au moins un ordre de grandeur supérieur à la durée de vie effective.

II.4.3 Mesure de la mobilité des porteurs de charge

Au même titre que la durée de vie, la mobilité des porteurs de charge (μ) est un paramètre important permettant de caractériser un matériau semi-conducteur. La mobilité traduit la facilité qu'ont les porteurs de charge à se déplacer dans le silicium sous l'action d'un champ électrique.

En 1900, Paul Drude propose une modification de la théorie de la cinétique des gaz pour l'adapter aux semi-conducteurs afin d'en décrire les propriétés de transport électrique.

Dans ce modèle, les porteurs de charge sont accélérés par le champ électrique externe, et rebondissent sur les défauts du réseau. Ces collisions limitent ainsi leur mobilité. Lorsque le matériau n'est soumis à aucun champ électrique, les porteurs de charge se déplacent autour d'une position fixe dans le temps à la vitesse v_{th} appelée vitesse thermique ($v_{th}=1,2 \times 10^5 \text{ m.s}^{-1}$ à 25 °C). L'application d'un champ électrique externe imprime aux porteurs de charge un déplacement supplémentaire dans la direction du champ électrique. C'est ce déplacement qui conduit à l'instauration d'un courant dans le matériau. La vitesse de déplacement dans la direction du champ électrique est appelée vitesse de dérive (v_d « drift » en anglais). La mobilité est alors définie comme suit :

$$v_d = \mu E \quad (\text{II.33})$$

Où μ , s'exprime en $\text{cm}^2.\text{V}^{-1}.\text{s}^{-1}$ et E représente le champ électrique.

Dans le silicium monocristallin, les sources de diffusion principales qui fixent μ sont :

- les phonons [36], c'est-à-dire les micro-vibrations des atomes de la maille induites par la température.
- les impuretés ionisées [37].
- les porteurs de charge eux-mêmes [38].

La présence de défauts cristallographiques étendus [39] (joints de grains du mc-Si) et de dislocations en grandes concentrations [40] peuvent parfois affecter la mobilité.

II.4.3.1 Le modèle d'Arora

De nombreux modèles de mobilité des porteurs de charge ont été développés dans le silicium cristallin [41 – 49]. Dans le cadre de ce travail de thèse, le modèle d'Arora [45] sera employé. C'est un modèle semi-empirique majoritairement utilisé pour les dispositifs à champ faible tels que les cellules photovoltaïques.

Le modèle d'Arora prend en compte la diffusion par les phonons et par les impuretés ionisées. Selon ce modèle, μ est donné par l'expression suivante, où T_n est la température normalisée à 300K ($T_n = T(\text{K}) / 300$).

$$\mu(T) = \mu_{\min} T_n^{\beta_1} + \frac{(\mu_{\max} - \mu_{\min}) T_n^{\beta_2}}{1 + \left(\frac{N_A + N_D}{N_{\text{ref}} T_n^{\beta_3}} \right)^{\alpha T_n^{\beta_4}}} \quad (\text{II.34})$$

Les constantes utilisées dans cette expression dépendent de la nature des porteurs de charge (électrons, trous) et du caractère minoritaire ou majoritaire de ceux-ci. Ces constantes sont présentées dans le tableau suivant :

Tableau 7 : Paramètres utilisés dans le modèle d'Arora [45].

	μ_{\max}	Porteurs majoritaires			Porteurs minoritaires			Température			
		μ_{\min}	$N_{\text{ref}} (\text{cm}^{-3})$	α	μ_{\min}	$N_{\text{ref}} (\text{cm}^{-3})$	α	β_1	β_2	β_3	β_4
Electrons	1417	60	$9,64 \times 10^{16}$	0,664	160	$5,6 \times 10^{16}$	0,647	-0,57	-2,33	2,4	-0,146
Trous	470	37,4	$2,82 \times 10^{17}$	0,642	155	$1,0 \times 10^{17}$	0,9	-0,57	-2,23	2,4	-0,146

II.4.3.2 L'effet Hall

Le calcul de la mobilité s'effectue par la détermination de n_0 (dopage net) par effet Hall qui est couplée à une mesure de résistivité. La résistivité est mesurée selon la méthode de Van Der Pauw [50] sur des échantillons carrés munis de contacts ohmiques dans les coins. Dans ce travail, ces contacts sont fabriqués à l'aide d'un eutectique Indium-Gallium 25 % / 75 % liquide à température ambiante, que l'on vient faire pénétrer aux quatre coins à l'aide d'une pointe diamant. Idéalement, la surface des contacts sera maintenue aussi faible que possible.

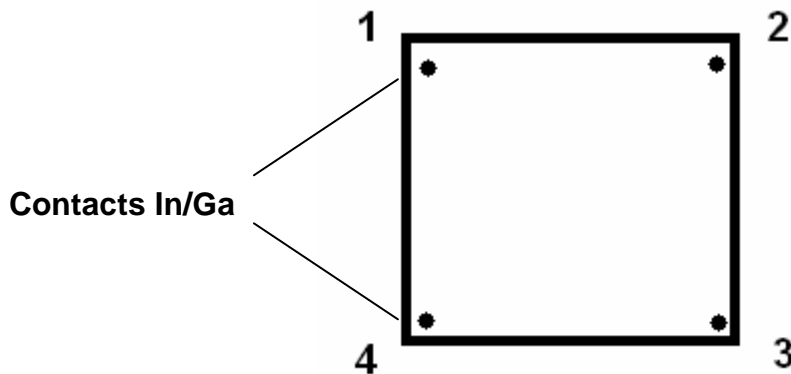


Figure 47 : Echantillons préparés pour la mesure par effet Hall.

Pour la mesure de ρ , on impose un courant le long de l'échantillon ($1 \rightarrow 2 : I_{12}$) puis on mesure la différence de potentiel sur le bord opposé (V_{34}) permettant ainsi de déterminer une résistance $R_{12,34}$ peut être calculée à l'aide de la loi d'Ohm :

$$R_{12,34} = \frac{V_{34}}{I_{12}} \quad (\text{II.35})$$

La résistance carré R_{\square} peut ensuite être déterminée à partir de deux de ces résistances mesurées sur deux bords perpendiculaires, par exemple $R_{12,34}$ et $R_{23,41}$:

$$\exp(-\pi R_{12,34}/R_{\square}) + \exp(-\pi R_{23,41}/R_{\square}) = 1 \quad (\text{II.36})$$

Une fois la densité de porteurs de charge n_0 et la résistivité ρ (par l'intermédiaire de R_{\square} de la formule II.36) obtenues, la mobilité de Hall peut être calculée. Puisque l'outil à effet Hall du laboratoire utilise l'approximation $r_H = 1$, μ_{Hall} diffère de la véritable mobilité de dérive μ des porteurs majoritaires par le facteur r_H :

$$\mu_{\text{Hall}} = \mu \times r_H \quad (\text{II.37})$$

Pour garantir la mesure la plus précise possible, plusieurs points doivent être vérifiés. Par ordre d'importance :

1. Les contacts entre les pointes de mesure et l'échantillon doivent être ohmiques.
2. Les résistances mesurées entre les différents contacts doivent être similaires.
3. L'échantillon est de résistivité homogène.
4. La température de l'échantillon doit être uniforme.
5. Les échantillons ne doivent pas comporter de fissures, spécialement autour des contacts.

II.4.4 Mesure de la composition chimique : GDMS (Glow Discharge Mass Spectrometry)

La technique de mesure GDMS [51] a été utilisée dans le cadre de ce travail de thèse pour pouvoir connaître la composition chimique des lingots de silicium portés à l'étude. Cette technique a notamment permis de renseigner sur la concentration en B et P de chaque lingot porté à l'étude. En ce qui concerne les lingots de silicium purifiés par voie métallurgique, une attention particulière a été portée sur les impuretés métalliques.

Dans la technique de mesure GDMS, c'est l'échantillon à analyser qui forme la cathode pour la décharge plasma. Généralement, de l'argon est utilisé comme gaz plasmagène. Les ions positifs d'argon créés par la décharge plasma sont ensuite accélérés sur l'échantillon et viennent éroder la surface à analyser. Les espèces pulvérisées quittent la surface de l'échantillon et sont donc transportées dans le plasma où elles s'ionisent. Les ions sont ensuite envoyés dans un spectromètre de masse où ils sont séparés et détectés. Cette technique de mesure permet alors de connaître la composition chimique de la plaquette de

silicium. Des concentrations en Fe jusqu'à 0.05 ppmw et des concentrations en Cr jusqu'à 0.005 ppmw peuvent alors être détectées. Il est à noter que cette technique de caractérisation conduit à une mesure globale des concentrations d'atomes et ne renseigne pas sur leur activité électrique potentielle (inactif, dopant, centre recombinant, précipité, etc...)

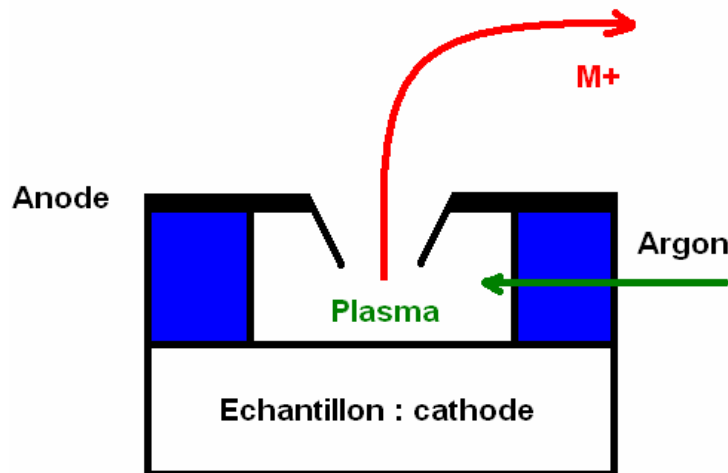


Figure 48 : Schéma de principe de l'analyse GDMS.

II.4.5 Caractérisation des cellules photovoltaïques finies

II.4.5.1 La mesure I(V) sous éclairement

Cette mesure est essentielle pour caractériser les performances électriques des cellules réalisées. Elle permet de renseigner sur les différents paramètres électriques de la cellule, à savoir le courant de court-circuit (J_{cc}), la tension de circuit ouvert (V_{co}), le facteur de forme (FF) et donc le rendement de conversion (η).

La mesure I(V) sous éclairement s'effectue sous des conditions normalisées d'éclairement et de température AM 1.5 (1000 W/m²) à 25°C. L'illumination est réalisée par une lampe au xénon à laquelle des filtres sont rajoutés pour pouvoir restituer un spectre se rapprochant du spectre solaire. La cellule est mesurée sur un socle en cuivre régulé en température.

Les résistances série (R_s) et parallèle (R_p) peuvent alors influencer sur la caractéristique I(V) si leur contribution est trop importante (figure n°49). En dessous de 10 $\Omega \cdot \text{cm}^2$ environ pour la résistance série et au dessus de 50 $\Omega \cdot \text{cm}^2$ environ pour la résistance parallèle, celles-ci vont principalement agir sur le FF sans que les autres paramètres de la cellule soient affectés.

Ce n'est qu'à partir d'une certaine valeur critique que la résistance série - parallèle – commencent à agir sur le $J_{cc} - V_{co}$ -, avant d'agir sur le J_{cc} et le V_{co} simultanément.

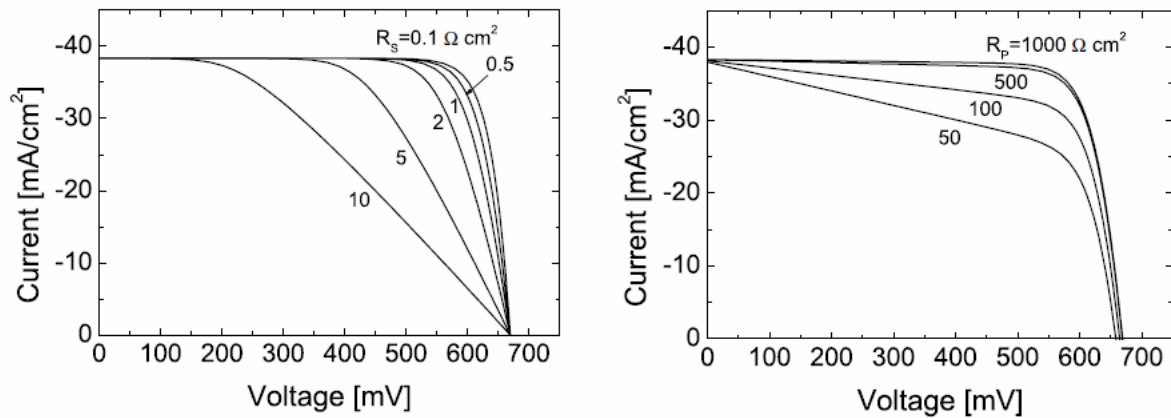


Figure 49 : Effet de la résistance série (gauche) et de la résistance parallèle (droite) sur la caractéristique $I(V)$ sous illumination [52].

II.4.5.2 La mesure $I(V)$ sous obscurité

Cette mesure s'effectue de manière similaire à la mesure $I(V)$ sous illumination. L'équipement effectue un balayage en tension et mesure le courant. Un capot placé au dessus du dispositif permet de placer la cellule photovoltaïque à l'obscurité. Comme l'illustre la figure n°50, la courbe ainsi obtenue permet de renseigner sur les différents paramètres de la cellule. L'adéquation de la simulation du modèle à deux diodes aux valeurs expérimentales donne alors R_s , R_p , le courant de diffusion dans les régions quasi-neutres I_{01} et le courant de recombinaison dans la zone de charge d'espace I_{02} .

L'effet des résistances série et parallèle sur la caractéristique $I(V)$ à l'obscurité est représenté figure n°51. La résistance série a pour effet d'infléchir la courbe $I(V)$ pour les hautes valeurs de tension. La résistance parallèle a pour effet de traduire la caractéristique $I(V)$ horizontalement pour les faibles valeurs de tension. Dans ce travail de thèse, les limitations du logiciel utilisé pour faire concorder le modèle à deux diodes aux valeurs expérimentales employé font que c'est uniquement la valeur de la résistance parallèle qui a été déterminée à partir des courbes $I(V)$ sous obscurité.

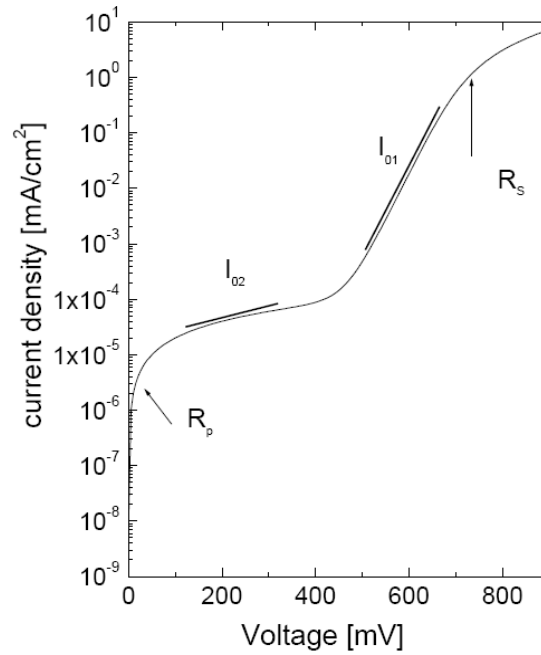


Figure 50 : Contribution des différents paramètres du modèle à deux diodes sur la caractéristique I(V) sous obscurité [53].

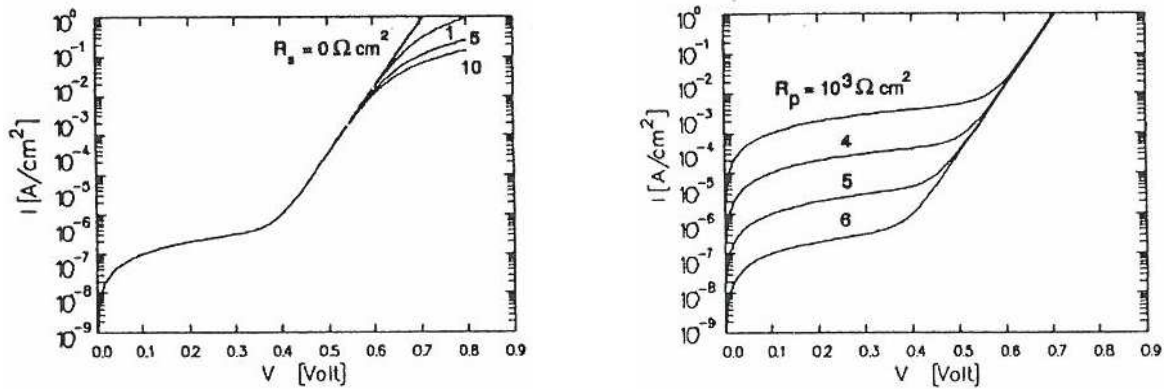


Figure 51 : Effet de la résistance série (gauche) et de la résistance parallèle (droite) sur la caractéristique I(V) sous obscurité [54].

II.4.6 La mesure de réflectivité $R(\lambda)$

Cette mesure [55] est indispensable pour connaître le rendement quantique interne (RQI) des cellules photovoltaïques qui seront présentés dans le chapitre IV. Dans la mesure de réflectivité, le rayonnement d'une lampe halogène et d'une lampe au tungstène (utilisation de deux lampes pour recouvrir tout le spectre visible) est filtré par un monochromateur. Ce rayonnement passe au travers d'une fente de la sphère intégratrice qui est ensuite réfléchi par la cellule photovoltaïque. Les rayons se réfléchissent à l'intérieur de la sphère intégratrice jusqu'à être détectés par deux types différents de détecteurs. Un détecteur InGaAs permet de

couvrir la gamme de longueurs d'onde inférieure à ~ 800 nm, tandis qu'un photomultiplicateur permet de détecter la gamme de longueurs d'onde supérieure à 800 nm. La cellule est légèrement inclinée par rapport au rayon incident de manière à minimiser la probabilité de sortie des rayons réfléchis par l'ouverture de la sphère intégrante.

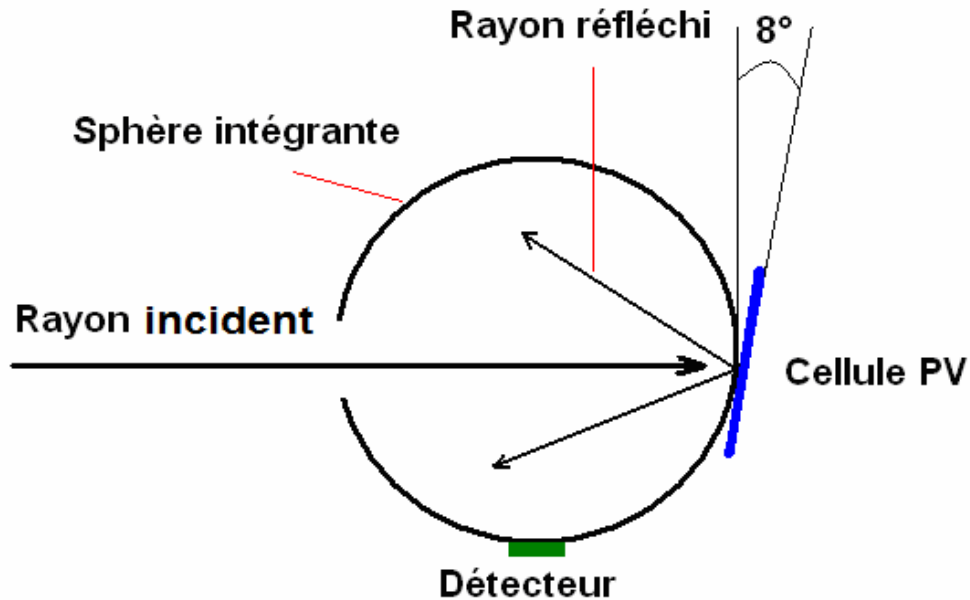


Figure 52 : Schéma de principe de la mesure de réflectivité.

II.4.7 La mesure de réponse spectrale – Détermination du rendement quantique

De manière similaire à la mesure de réflectivité, la mesure de réponse spectrale (RS) emploie un rayonnement monochromatique qui vient illuminer la surface de la cellule. Le courant photogénéré est alors mesuré par des pointes. La cellule est placée en condition de court-circuit pour cette mesure. La réponse spectrale s'exprime pour chaque longueur d'onde par :

$$RS(\lambda) = \frac{J(\lambda)}{P(\lambda)} \quad (\text{II.38})$$

$J(\lambda)$ = densité de courant mesurée (A/cm^2), $P(\lambda)$ = densité de puissance incidente (W/cm^2). Cette mesure permet ainsi de connaître le rendement quantique externe (RQE) :

$$RQE(\lambda) = \frac{hc}{q\lambda} RS(\lambda) \quad (\text{II.39})$$

Grace à la mesure de réflectivité, il est alors possible de connaître le rendement quantique interne (RQI). Celui-ci prend uniquement en compte les photons ayant pénétré le matériau :

$$RQI(\lambda) = \frac{RQE(\lambda)}{1 - R(\lambda)} \quad (II.40)$$

Le RQI permet de renseigner sur la qualité de passivation de la face avant et de la face arrière de la cellule, puisque les photons de forte énergie (UV) sont absorbés en face avant et les photons de plus faible énergie (IR) sont absorbés en face arrière. Il permet donc de renseigner sur les vitesses de recombinaison en face avant (S_{FAV}) et en face arrière de la cellule (S_{FAR}) (figure n°53).

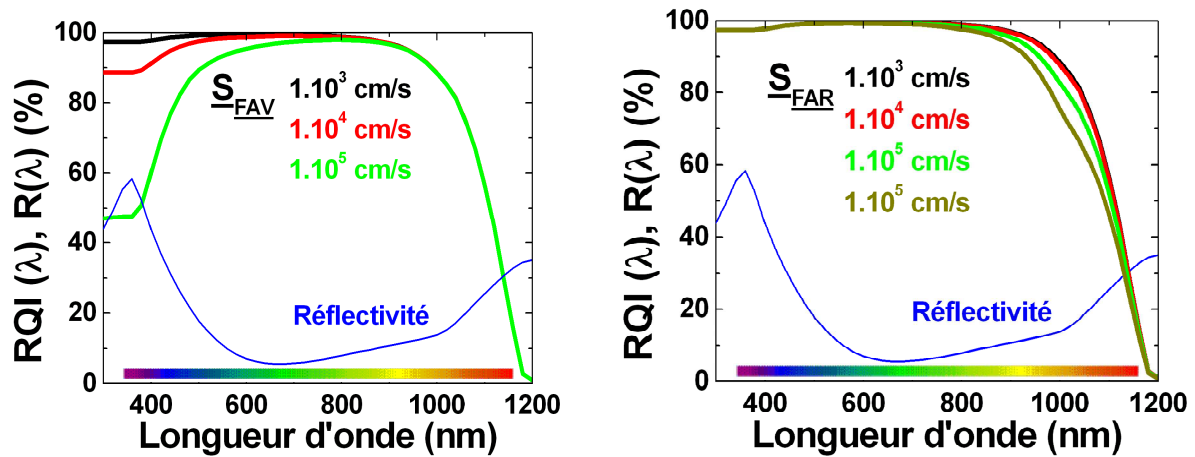


Figure 53 : Influence de la S_{FAV} (gauche) et S_{FAR} (droite) sur l'allure des courbes de RQI. Pour les paramètres de simulation, se référer au chapitre III. La durée de vie du substrat est égale à 500μs.

La connaissance des valeurs de RQI aux grandes longueurs d'onde permettra également de remonter à la longueur de diffusion (L_d) (cf. partie LBIC) donc à la qualité du matériau.

II.4.8 La mesure LBIC (Light Beam Induced Current)

Cette mesure permet d'effectuer des cartographies de longueur de diffusion (L_d) de la cellule photovoltaïque. De manière analogue à la mesure de réponse spectrale, le courant de court-circuit est mesuré pour différentes longueurs d'onde. C'est une mesure localisée qui utilise un faisceau laser de différentes longueurs d'onde (852, 946 et 976 nm) générant ainsi des porteurs de charge dans la cellule PV. Ces porteurs de charge sont ensuite accélérés par la jonction p-n pour être collectés par les métallisations. A chaque mesure de $J(\lambda)$ est effectuée

une mesure de $R(\lambda)$ associée et le $RQI(\lambda)$ est alors localement calculé. Connaissant le coefficient d'absorption du silicium $\alpha(\lambda)$, il est possible de calculer la longueur de diffusion (L_d) associée :

$$\frac{1}{RQI(\lambda)} \approx \frac{1}{\alpha(\lambda)L_d} + 1 \quad (\text{II.41})$$

Lorsque la longueur de diffusion excède l'épaisseur du substrat, on parle alors de longueur de diffusion effective (L_{eff}) et prend en compte les recombinaisons dans le volume et en face arrière de la cellule photovoltaïque.

II.4.9 La mesure FTIR (Fourier Transform Infrared Spectroscopy)

Dans le cadre de ce travail de thèse, cette technique a été employée pour déterminer la concentration en oxygène interstitiel (O_i) présente dans les plaquettes destinées à l'étude de la dégradation du matériau sous éclairage. C'est une méthode qui peut également être utilisée pour la détermination de la concentration en carbone substitutionnel dans un échantillon de silicium. La technique de mesure FTIR est réalisée dans le proche infra-rouge.

Dans le silicium cristallin, l'oxygène peut se placer sous forme d'atomes isolés ou de précipités. Lorsqu'il est présent sous forme isolé, l'oxygène adoptera la position interstitielle. Lors de la mesure FTIR, la vibration de la liaison SiO se produit pour un nombre d'onde de 1107 cm^{-1} ($\lambda = 9 \text{ }\mu\text{m}$). Il est alors possible de détecter la liaison SiO lorsque le spectre infra-rouge est balayé.

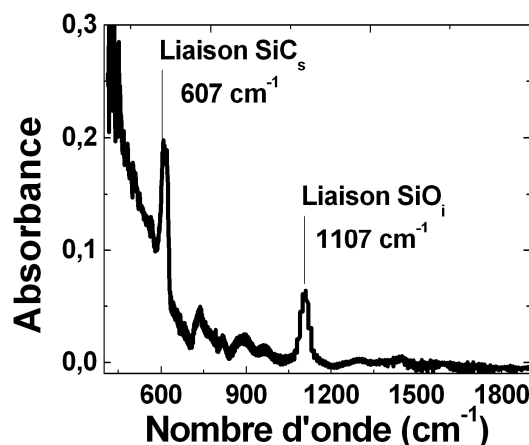


Figure 54 : Exemple de spectroscopie FTIR effectuée sur un échantillon de silicium Cz. La ligne de base a été forcée à 0 pour le pic correspondant à la liaison SiO.

L'amplitude du pic correspondant à la liaison SiO permet alors de calculer la concentration en oxygène interstitiel dans le matériau [7].

$$[O_i] = 3.03.10^{17} \times 2.3. \frac{A_0}{d} \quad (\text{II.41})$$

A_0 = l'amplitude du pic, d = épaisseur de l'échantillon (cm).

Dans ce type de mesure, il est préférable que l'échantillon présente une épaisseur suffisante ($\geq 200 \mu\text{m}$) et que les surfaces soient polies mécaniquement au préalable de manière à détecter un meilleur signal.

Bibliographie du Chapitre II

- [1] Solar spectrum. Newsletter of the Resource Assessment Division. Volume 16, Issue 1 – May 2003. American Solar Energy Society.
- [2] ASTM G-173-03.
- [3] H. Mathieu. Physique des semiconducteurs et des composants électroniques. Ed. Masson. 1987.
- [4] J. Y. Lee. Rapid thermal processing of silicon solar cells – Passivation and diffusion. PH. D., Fraunhofer I.S.E.. 2003.
- [5] The effect of encapsulation on the reflectance of photovoltaic modules using textured multicrystalline-silicon solar cells, James M. Gee, W. Kent Schubert, Herbert L. Tardy, and Thomas D. Hund Photovoltaic System Components Department Sandia National Laboratories.
- [6] M. Sasaki. "The simple approach to determination of active diffused phosphorus density in silicon". Semiconductor Physics, Quantum Electronics & Optoelectronics. 2004. V. 7, N 1. P. 22-25.
- [7] S. Dubois. Influence des interactions impureté-défaut et impureté-impureté sur le rendement de conversion des cellules photovoltaïques au silicium cristallin. Thèse de l'Université Paul Cézanne, 2007.
- [8] S. De Wolf, G. Agostinelli, G. Beaucarne, P. Vitanov, Influence of stoichiometry of direct plasma-enhanced chemical vapor deposited SiNx films and silicon substrate surface roughness on surface passivation, J. Appl. Phys. 97 (6), 063303, (2005).
- [9] Manav Sheoran, Dong Seop Kim, Ajeet Rohatgi, H. F. W. Dekkers, G. Beaucarne, Matthew Young and Sally Asher, Hydrogen diffusion in silicon from plasma-enhanced chemical vapour deposited silicon nitride film at high temperature, J. Appl. Phys. 92, 172107, (2008).
- [10] B. L. Sopori, Y. Zhang, R. Reedy, H Diffusion for impurity and defect passivation : a physical model, 29th IEEE PV Specialists Conference, New Orleans, (2002).
- [11] L. Debarge. Etude de procédés industrialisables de réalisation d'émetteurs sélectifs de cellules photovoltaïques à base de silicium. Université Louis Pasteur de Strasbourg, 2001.
- [12] J. Jourdan. Développement de procédés de fabrication de cellules photovoltaïques sur substrats silicium de type n. Université Joseph Fourier de Grenoble, 2008.
- [13] B. Thuillier. Caractérisation structurale des contacts ohmiques réalisés à partir d'encre métalliques sur cellules photovoltaïques en silicium multicristallin. Thèse INSA de Lyon, 2001.
- [14] F. Huster. 20th European Photovoltaic Solar Energy Conference. Barcelona, Spain, 2005.
- [15] V.D. Mihailetchi, Y. Komatsu, G. Coletti, R. Kvande, L. Arnberg, C. Knopf, K. Wambach, L.J. Geerligs. High efficiency industrial screen printed n-type solar cells with front boron emitter. 33rd IEEE PVSC, San Diego, USA, 2008.
- [16] B. Hoex, J. Schmidt, R. Bock, P. P. Altermatt, M. C. M. van de Sanden and W. M. M. Kessels, Excellent passivation of highly doped p-type Si surfaces by the negative-charge-dielectric Al₂O₃, Applied Physics Letters 91, 112107 (2007).
- [17] D. Mathiot. Dopage et Diffusion dans le Silicium.
- [18] R. Petres, J. Libal, R. Kopecek, M. Vetter, R. Ferre, I. Martín, D. Borchert, I. Röver, K. Wambach, P. Fath. Passivation of p+-Surfaces by PECVD Silicon Carbide Films – A Promising Method for Industrial Silicon Solar Cell Applications.
- [19] S. Dauwe et al., Prog. Photovolt. Res. Appl. **10** (4), 2002, 271-278.
- [20] V. D. Mihailetchi, Y. Komatsu, L. J. Geerligs, Applied Physics Letters 92 (2008), 063510.
- [21] R. C. G. Nabers, N. Guillevin, A. R. Burgers, L. J. Geerligs, A. W. Weeber. ECN N-type silicon solar cell technology : an industrial process that yields 18.5%, 34th IEEE PVSC, Philadelphia, June 7-12, 2009.
- [22] J. Benick, O. Schultz-Wittmann, J. Schön and S. W. Glunz, Passivation of Boron emitters by local overcompensation with Phosphorous, 23rd European Photovoltaic Solar Conference and Exhibition. 1-5 September 2008, Valencia, Spain.
- [23] J. Libal, R. Petres, T. Buck, R. Kopecek, G. Hahn, R. Ferre, M. Vetter, I. Martin, I. Roever, K. Wambach, P. Fath. N-type multicrystalline silicon solar cells : BBr₃ diffusion and passivation of p+ doped silicon surfaces. Proceedings of the 20th European Photovoltaic Solar Energy Conference ; 2005 ; 793- 796.
- [24] R. Kopecek, T. Buck, J. Libal, R. Petres, I. Röver, K. Wambach, R. Kinderman, L. J. Geerligs, P. Fath. Large Area N-Type Multicrystalline Silicon Solar Cells with BEmitter : Efficiencies Exceeding 14%. Proceedings of the 15th International Photovoltaic Science and Engineering Conference & Solar Energy Exhibition, 2005.
- [25] T. Guo, C. Chen, W. Zhang, M. Neidert, M. Hoeris, A. H. Jiao, Y. Chen. Contact material system for n-type solar cell. Workshop npv Konstanz, 2011.
- [26] Panda: n-type Boron - front emitter solar cell in production. Anna J. Carr. Workshop npv Konstanz, 2011.
- [27] Development of Industrial n-Type Cells with Boron Emitters. T. Böschke, R. Hellriegel, D. Kania, A. Helbig, M. Weiß, C. Wiendl, D. Stichtenoth, T. Aichele, J. Lossen, H.-J. Krokoszinski. Workshop npv Konstanz, 2011.

- [28] High efficiency boron emitter n-type solar cells: benefits & challenges. R. Cabal, F. Dauzou, P. Brand, G. Raymond, J. Singer, A. Bettinelli, Y. Veschetti, J. Stendera, A. Vachez. Workshop npv Konstanz, 2011.
- [29] High-Efficiency *n*-Type Solar Cells with a Front Side Boron Emitter Jan Benick, Armin Richter, Dominik Suwito, Uli Jäger, Mathias Hörteis, André Kalio, Martin Hermle, Stefan Glunz. Workshop npv Konstanz, 2011.
- [30] Microworld, « Four Point Probe Resistivity » : www.four-point-probe.eu, site internet consulté le 3 mai 2011.
- [31] D. H. Macdonald. Recombination and Trapping in Silicon Solar Cells. Ph. D., Australian National University. 2001.
- [32] D. K. Schroder, *Semiconductor Material and Device Characterization*, John Wiley & Sons, New York (1990).
- [33] R. A. Sinton, A. Cuevas, and M. Stuckings, “Quasi-Steady-State Photoconductance, a new method for solar cell material device and characterization”, 25th PVSC, May 13-17, 1996; Washington, D.C.
- [34] T. Pisarkiewicz, “Photodecay method in investigation of materials and photovoltaic structures”, optoelectronics review **12**(1), 33-40 (2004).
- [35] R. A. Sinton, A. Cuevas, “Contactless determination of current–voltage characteristics and minority carrier lifetimes in semiconductors from quasi-steady-state photoconductance data”, Appl. Phys. Lett. **69**, 2510-2512 (1996).
- [36] F. J. Morin, Phys. Rev. **94**, 62 (1954).
- [37] E. Conwell, V. F. Weisskopf, Phys. Rev. **77**, 388 (1950).
- [38] P. P. Debye, Phys. Rev. **93**, 693 (1954).
- [39] O. Palais, L. Clerc, A. Arcari, M. Stemmer, and S. Martinuzzi, Mater. Sci. Eng. B **102**, 184 (2003).
- [40] D. L. Dexter, F. Seitz, Phys. Rev. **86**, 964 (1952).
- [41] D. M. Caughey and R. E. Thomas, Proc. IEEE **55**, 2192 (1967).
- [42] G. Baccarani and P. Ostoja, Solid-State Electron. **18**, 579 (1975).
- [43] W. R. Thurber, R. L. Mattis. Y. M. Liu, and J. J. Filliben, J. Electrochem. Soc. **127**, 1807 (1980).
- [44] J. M. Dorkel and Ph. Leturcq, Solid-State Electron. **24**, 821 (1981).
- [45] N. D. Arora and al., IEEE transactions on electron devices, ED-29, no. 2, 292 (1982).
- [46] G. Masetti, M. Severi, and S. Solmi, IEEE Trans. Electron Devices **30**, (1983).
- [47] D. B. M. Klaassen, Solid-State Electron. **35**, 953 (1992) and Solid-State.
- [48] A. Schenk, J. Appl. Phys. **79**, 814 (1996) Electron. **35**, 961 (1992).
- [49] S. Reggiani, M. Valdinoci, L. Colalongo, M. Rudan, and G. Baccarani, VLSI Des. **10**, 467 (2000).
- [50] van der Pauw, L.J. (1958). "A method of measuring the resistivity and Hall coefficient on lamellae of arbitrary shape". *Philips Technical Review* **20**: 220–224.
- [51] EAGLABS Glow Discharge Mass Spectrometry (GDMS) Services. Technique note, October 13, 2008 : www.eaglabs.com, site internet consulté le 10 mai 2011.
- [52] O. Schultz. High-Efficiency Multicrystalline Silicon Solar Cells. Thèse du Fraunhofer ISE (Institut für Solare Energiesysteme), 2005.
- [53] A. Luque, S. Hegedus. Handbook of Photovoltaic Science and Engineering. British Library, 2002.
- [54] S. W. Glunz. Thèse du Fraunhofer ISE (Institut für Solare Energiesysteme), 1995.
- [55] C. Tams, and N. Enjalbert. UV/Vis/NIR Spectroscopy. The Use of UV/Vis/NIR Spectroscopy in the Development of Photovoltaic Cells. 2009.
- [56] Jan Benick, Bram Hoex, M. C. M. van de Sanden, W. M. M. Kessels, Oliver Schultz, and Stefan W. Glunz. APPLIED PHYSICS LETTERS **92**, 253504 (2008).
- [57] T. Schutz-Kuchly, Y. Veschetti, R. Cabal, V. Sanzone, D. Heslinga. “High efficiency on inversed emitter n-type silicon solar cell adapted to a wide range of resistivity”. 24th European Photovoltaic Solar Conference and Exhibition. 21-25 september 2009, Hamburg, Germany.

Chapitre III : Le silicium de type n purifié par voie métallurgique pour la fabrication de cellules photovoltaïques

Ce chapitre est destiné à mieux comprendre les limitations du silicium de type n purifié par voie métallurgique en termes de caractéristiques électriques. C'est grâce à la cristallisation de différents lingots d'étude dont les charges (EG-Si) respectives ont été volontairement contaminées en impuretés dopantes (ajout de phosphore, puis de bore et de phosphore) qu'il sera possible de mieux comprendre l'influence des forts niveaux de dopage, de l'effet de la compensation et des impuretés métalliques sur les caractéristiques électriques du matériau. Les concentrations en impuretés dopantes ajoutées dans les charges à cristalliser ont été sélectionnées de manière à obtenir des spécifications en termes de dopants et de résistivité, i.e. dopages net similaires au lingot de type n purifié par voie métallurgique (SoG_M-Si (n)). Ce chapitre s'intéresse également à évaluer l'impact des étapes du procédé cellule sur les caractéristiques électriques du SoG_M-Si (n).

Le lingot SoG_M-Si (n) présenté dans cette étude contient des concentrations importantes en impuretés dopantes. L'éventualité que les recombinaisons SRH de celles-ci (plutôt que les recombinaisons SRH des impuretés métalliques ou que les recombinaisons Auger des forts niveaux de dopage) dominent la durée de vie des porteurs de charge sera abordée.

En fin de chapitre une étude de simulation permettra de comprendre l'influence des caractéristiques électriques (durée de vie des porteurs de charge, niveau de dopage, mobilité) et de la concentration en impuretés métalliques sur les performances cellule. Grâce aux résultats de simulation présentés, il sera possible d'évaluer les performances des cellules photovoltaïques réalisées (cf. chapitre IV) sur les lingots présentés dans ce chapitre.

III.1 Description des lingots étudiés – Influence de la charge

Au cours de ce travail de thèse, un intérêt tout particulier a porté sur l'étude d'un silicium purifié par voie métallurgique présentant des teneurs en impuretés dopantes et métalliques peu contraignantes en termes de purification. En effet, les purifications basées sur

le procédé PHOTOSIL limitent le nombre de ségrégation et réduit les concentrations de dopants à des niveaux de l'ordre de 2 ppmw pour le bore et le phosphore. Les lingots présentés dans cette partie ont pour but d'étudier l'influence de la teneur en impuretés dopantes, métalliques et des effets de la compensation. Cela a pu être réalisé grâce à la cristallisation de quatre lingots mc-Si de type n par APOLLON SOLAR et PHOTOWATT dans le cadre du projet ANR MULTIXEN:

- un lingot de qualité électronique (*mc-Si EG (n)*) pour connaître la référence haute du matériau.
- un lingot de qualité électronique dans lequel du phosphore (*mc-Si EG-P (n)*) a été volontairement ajouté pour connaître l'influence de hautes teneurs en dopants.
- un lingot de qualité électronique dans lequel ont été ajouté du bore et du phosphore (*mc-Si EG-B-P (n)*) pour étudier l'influence de la compensation.
- un lingot purifié par voie métallurgique (*SoG_M-Si (n)*).

Tous les lingots portés à l'étude sont multicristallins et ont été découpés en plaquettes de 125x125 mm² et présentent une épaisseur de 200 µm. Les caractéristiques des lingots étudiés sont représentées dans le tableau n°8.

Tableau 8 : Dénomination et caractéristiques des différents lingots réalisés dans le cadre de la thèse

Nom Lingot	Type	[P] (ppmw)	[B] (ppmw)	ρ (Ω.cm)
<i>mc-Si EG (n)</i>	n	~ 0.05	0	1 - 6
<i>mc-Si EG-P (n)</i>	n	1.2	0	0.1 - 0.3
<i>mc-Si EG-B-P (n)</i>	n compensé	11.0	1.5	0.05 - 0.65
<i>SoG_M-Si (n)</i>	n compensé	11.5	1.6	0.1 - 0.4

III.1.1 Protocole expérimental

Pour chaque lingot, les teneurs en impuretés dopantes et métalliques ont été estimées par mesure GDMS (Glow Discharge Mass Spectrometry). La qualité électrique initiale a été étudiée par mesure de durée de vie des porteurs minoritaires après polissage et passivation des surfaces par un nitrure de silicium (SiN) riche en silicium (illustration figure n°55). La durée de vie des porteurs de charge est mesurée par QssPC à un niveau d'injection de $1.10^{15} \text{ cm}^{-3}$. Pour obtenir des valeurs correctes de durée de vie des porteurs de charge sur les échantillons compensés, les mobilités ont été calculées à l'aide du modèle d'Arora [1] en utilisant la

somme de [B] et [P] déterminées par GDMS. Des cartographies de durée de vie des porteurs de charge de certaines plaques ont également été effectuées à l'aide de la méthode μ W-PCD. A travers ces études, il est possible de connaître la qualité électrique des plaques en fonction de leur position dans le lingot et de leurs propriétés physico-chimiques.

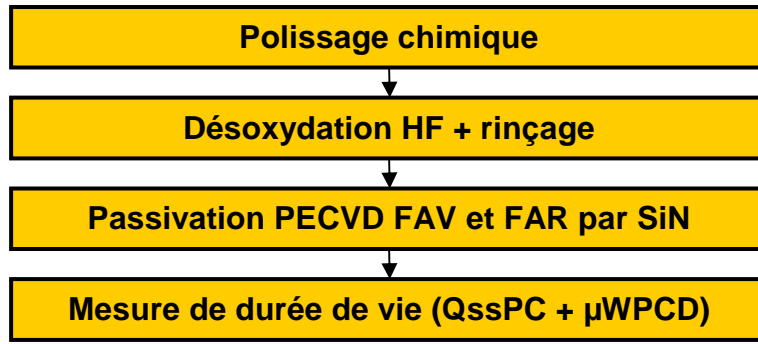


Figure 55 : Protocole expérimental permettant d'effectuer la mesure de durée de vie des porteurs de charge des substrats.

(FAV = face avant, FAR = face arrière, PECVD = Plasma Enhanced Chemical Vapour Deposition)

III.1.2 Lingot électronique *mc-Si EG (n)*

Ce premier lingot représente la référence haute du matériau type n multicristallin. En effet, la charge de silicium qui a servi à cristalliser le lingot est d'origine électronique à laquelle a uniquement été ajouté du phosphore (~ 0.05 ppmw). Cette teneur en dopants correspond à celle des lingots monocristallins utilisés pour élaborer des cellules photovoltaïques à haut rendement. Le lingot a été cristallisé par solidification directionnelle. La figure n°56 représente l'évolution des durées de vie des porteurs de charge (technique QssPC lorsque les durées de vie des porteurs de charge sont inférieures à $200 \mu\text{s}$, technique PCD dans le cas contraire) et de la résistivité le long du lingot. La résistivité varie de $\sim 1.5 \Omega\cdot\text{cm}$ à $\sim 6.0 \Omega\cdot\text{cm}$ en fonction de la position dans le lingot. Cette variation de résistivité le long du lingot s'explique par le faible coefficient de ségrégation du phosphore (k_p) de 0.35 (cf. chapitre I). Les durées de vie des porteurs de charge varient de moins de $10 \mu\text{s}$ en bas du lingot à moins de $5 \mu\text{s}$ en haut du lingot en passant par des valeurs supérieures à $100 \mu\text{s}$ (avec un maximum à $450 \mu\text{s}$) sur plus de 50% du lingot. Ces variations de durées de vie peuvent s'expliquer par l'accumulation d'impuretés métalliques en haut et en bas du lingot. En effet, bien que la charge de départ soit très pure et contient peu d'impuretés métalliques et dopantes,

la ségrégation des impuretés métalliques vers le haut de lingot peut engendrer une baisse de la durée de vie des porteurs de charge (cf. chapitre I). Le fer par exemple est l'impureté la plus abondante dans les plaquettes multicristallines destinées à la conversion photovoltaïque et le moindre contact de la charge à cristalliser avec du fer ou de l'acier peut conduire à une contamination importante. Istratov *et al.* [2] ont mesuré des concentrations totales en fer de l'ordre de $1.10^{14} - 1.10^{16} \text{ cm}^{-3}$ sur différents types de silicium multicristallin. Bien que le silicium de type n soit peu sensible à la plupart des impuretés métalliques comme le fer, il a été vu dans le chapitre I que l'augmentation de la concentration en fer d'une décade fait chuter la durée de vie des porteurs de charge d'une décade. Or la concentration en fer peut varier de plus d'un facteur 1000 entre 80 % et 100 % de la hauteur du lingot lors du mécanisme de ségrégation ; la durée de vie des porteurs de charge limitée par le fer en sera alors tout autant diminuée.

Les faibles durées de vie des porteurs de charge mesurées en bas de lingot peuvent s'expliquer par une contamination venant du creuset de cristallisation. Les impuretés comme le fer diffusent alors à l'état solide dans le lingot de silicium qui refroidit [3, 4]. Une mauvaise qualité cristallographique des grains peut aussi expliquer les faibles durées de vie des porteurs de charge mesurées. Cette partie du lingot est également connue sous le nom de « red-zone ».

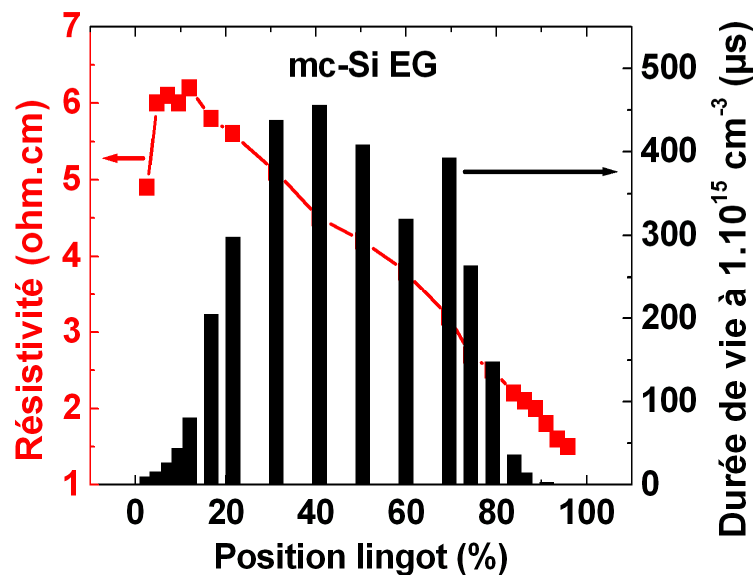


Figure 56 : Evolution de la durée de vie (niveau d'injection $= 1.10^{15} \text{ cm}^{-3}$) et de la résistivité le long du lingot mc-Si EG (n).

L'évolution de la durée de vie des porteurs de charge est cohérente avec l'étude réalisée par Enjalbert *et al.* [5] sur silicium multicristallin de qualité électronique de type p qui observe une dynamique de durée de vie des porteurs de charge similaire au lingot mc-Si EG

(n). Leur étude avait notamment montré une très bonne corrélation entre la concentration en fer et l'allure de la courbe de durée de vie des porteurs de charge. Il n'a pas été possible de faire une étude similaire avec le lingot *mc-Si EG (n)* puisque les mesures de concentration en fer effectuées par Enjalbert étaient basées sur la dissociation des paires FeB sous éclaircissement et le lingot *mc-Si EG (n)* ne contient pas de bore.

La figure n°57 représente les dynamiques de durée de vie des porteurs de charge en fonction du niveau d'injection pour différentes plaquettes du lingot *mc-Si EG (n)*. Pour les plaquettes issues du haut et du bas du lingot, la durée de vie des porteurs de charge est pratiquement indépendante du niveau d'injection, excepté pour les très forts niveaux d'injection où les recombinaisons Auger deviennent prépondérantes.

Pour les plaquettes issues du milieu du lingot (durée de vie des porteurs de charge supérieure à 150 μ s) où les mesures sont effectuées en PCD, la durée de vie des porteurs de charge présente une pente marquée, et ce à faible niveau d'injection. Cette chute de durée de vie des porteurs de charge peut s'expliquer par des effets de piégeage des porteurs, bien que ce phénomène se produise généralement dans des matériaux de mauvaise qualité. Une autre explication peut venir du fait que le niveau d'injection puisse être différent d'un grain à un autre [6].

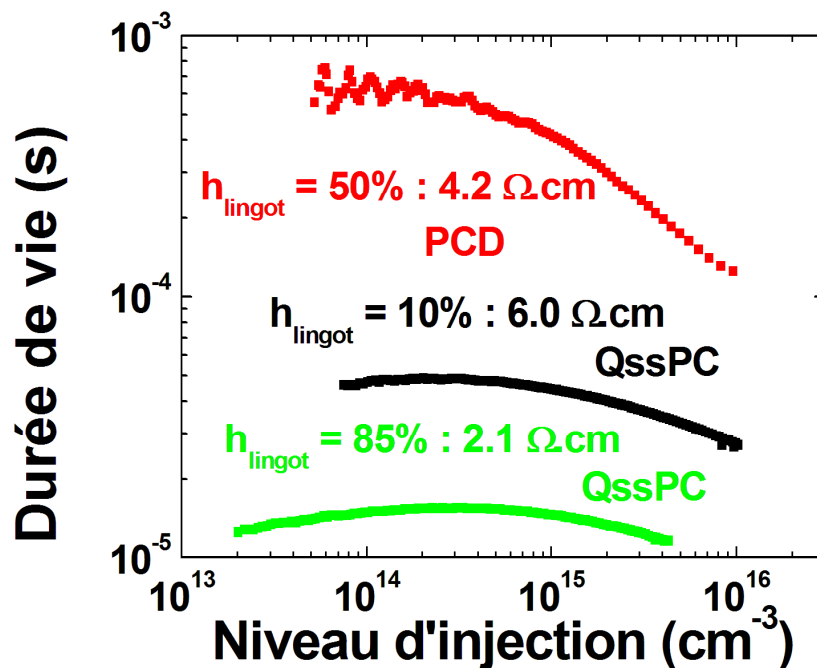


Figure 57 : Dépendance de la durée de vie des porteurs de charge mesurée en fonction du niveau d'injection pour des plaquettes issues de différentes hauteurs (10%, 50% et 85%) du lingot *mc-Si EG(n)*. Les mesures des plaquettes à 10% et à 85% ont été effectuées en QssPC. La mesure de la plaquette à 50% à été effectuée en PCD.

Les plaquettes à différentes hauteurs du lingot *mc-Si EG (n)* ont également été cartographiées en durée de vie par la technique μ W-PCD (Figures n°58, 59, 60). Ces cartographies sont en accord avec les résultats obtenus en QssPC. Des faibles durées de vies des porteurs de charge ont été mesurées aux extrémités du lingot et des fortes durées de vies ont été mesurées au centre du lingot. Cependant, les durées de vies des porteurs de charge mesurées fluctuent très fortement en fonction des grains. En effet sur la plaquette à 40% de la hauteur du lingot, certaines zones dépassent les 740 μ s de durée de vie, alors qu'à d'autres endroits, celle-ci est inférieure à 180 μ s.

Cartographies μ WPCD (125×125 mm²) de durées de vie à différentes hauteurs du lingot *mc-Si EG (n)* :

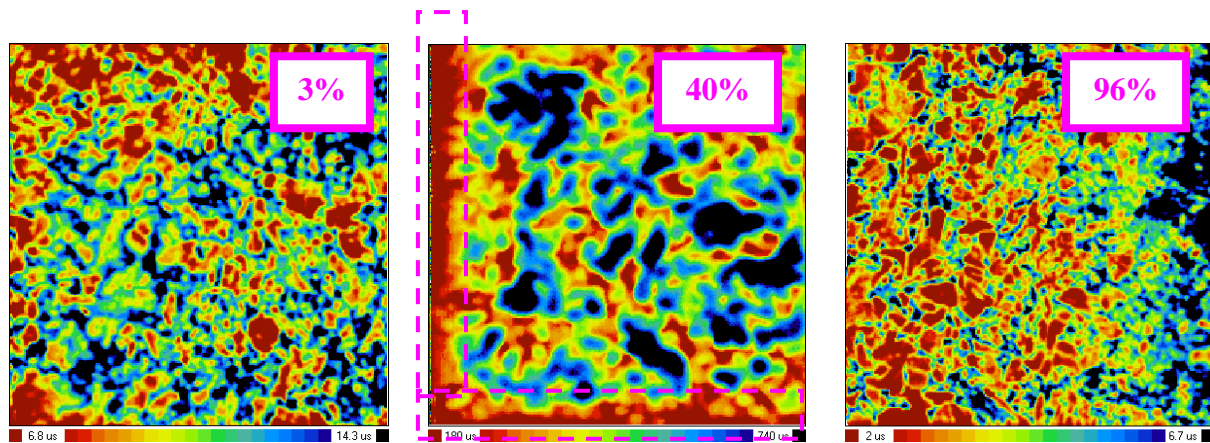


Figure 58 : Echelle : 6.8 – 14.3 μ s

Figure 59 : Echelle : 180 – 740 μ s

Figure 60 : Echelle : 2.0 – 6.7 μ s

La zone encadrée sur la plaquette à 40% de la hauteur du lingot correspond à la zone en contact avec le creuset de cristallisation.

Sur la figure n°59 pour la plaque à 40% de la hauteur du lingot, la « red-zone » en contact avec le creuset de cristallisation se distingue nettement. Celle-ci s'étend sur 1 cm environ, ce qui signifie qu'elle est présente sur une plus grande profondeur puisque ces parties du bord du lingot avaient déjà été éboutées. Pour les plaquettes à 3% et à 96% de la hauteur du lingot, la « red-zone » est difficilement discernable puisque ces zones présentent des durées de vie des porteurs de charge faibles et ces plaquettes sont elles aussi contaminées par des impuretés métalliques (« red-zone » en bas du lingot et ségrégation en haut du lingot) comme cela a été vu précédemment.

Bilan de l'étude du lingot *mc-Si EG (n)*

Ce premier lingot d'étude représentant la référence haute du matériau multicristallin de type n a été cristallisé avec une concentration initiale en phosphore similaire à celle des lingots monocristallins de type n destinés au haut rendement de conversion. En conséquence la résistivité mesurée le long du lingot varie de $\sim 1.5 \Omega\cdot\text{cm}$ à $\sim 6.0 \Omega\cdot\text{cm}$. Cette variation s'explique par la ségrégation des atomes de phosphore en cours de cristallisation. Le caractère multicristallin de ce lingot (joints de grains, qualité cristallographique des grains, éventuelle présence d'impuretés métalliques) fait que la durée de vie des porteurs de charge se trouve diminuée par rapport à un lingot monocristallin de type n de résistivité similaire. En effet Schmidt *et al.* [7] ont mesuré des durées de vie supérieures à 3 ms sur un lingot Cz de type n de résistivité $3.5 \Omega\cdot\text{cm}$, tandis que le lingot *mc-Si EG (n)* présente des durées de vie des porteurs de charge d'environ $400 \mu\text{s}$ pour une résistivité de $3.5 \Omega\cdot\text{cm}$. Des valeurs de durée de vie similaires à Schmidt *et al.* sont reportées en interne sur silicium Cz de $2.0 \Omega\cdot\text{cm}$.

Les durées de vie des porteurs de charge sont diminuées en haut de lingot parce que des impuretés métalliques ont sans doute ségrégué en cours de cristallisation. Les faibles durées de vie des porteurs de charge mesurées en bas de lingot proviennent de la contamination du creuset de cristallisation. Sur la figure n° 59 représentant la cartographie de durée de vie d'une plaquette prise à $\sim 40\%$ de la hauteur du lingot, les zones en contact avec le creuset de cristallisation présentent en effet des durées de vie réduites.

Une cartographie de longueur de diffusion d'une cellule photovoltaïque réalisée sur une plaquette adjacente à la plaquette à 40% de la hauteur du lingot sera présentée dans le chapitre IV. Cette cartographie présente une répartition homogène de la longueur de diffusion et les zones en contact avec le creuset de cristallisation ne sont plus discernables. L'effet getter développé lors du procédé de fabrication des cellules est alors suffisant pour éliminer la contamination en impuretés provenant du creuset de cristallisation.

Les durées de vie des porteurs de charge mesurées en milieu de lingot ($\sim 400 - 500 \mu\text{s}$) sont plus élevées que sur des lingots *mc-Si EG* de type p de résistivité similaire ($\sim 100 - 200 \mu\text{s}$). Cependant, le fait que la mobilité des porteurs minoritaires de charge soit réduite d'un facteur 3 environ sur silicium de type n, les longueurs de diffusion sur cellule photovoltaïque finie seront à peu près similaires : $690 - 775 \mu\text{m}$ sur silicium de type n / $570 - 800 \mu\text{m}$ sur silicium de type p.

III.1.3 Lingot électronique fortement dopé au phosphore *mc-Si EG-P (n)*

Ce lingot a été cristallisé avec un ajout volontaire de 1.2 ppmw de phosphore dans une charge de silicium de qualité électronique. Cet ajout volontaire de phosphore avait pour objectif d'obtenir un lingot de silicium présentant une gamme de résistivité similaire au lingot *SoG_M-Si (n)* présenté dans la partie III.1.6. Le lingot *SoG_M-Si (n)* a été cristallisé à partir d'une charge purifiée par le procédé PHOTOSIL et contenant 1.6 ppmw de bore. La charge à cristalliser doit alors contenir 11.5 ppmw de phosphore pour que le lingot soit entièrement de type n et la gamme de résistivité du lingot *SoG_M-Si (n)* sera comprise entre 0.01 Ω .cm et 0.7 Ω .cm. Cette raison justifie pourquoi 1.2 ppmw de phosphore ont été ajoutés pour la cristallisation du lingot *mc-Si EG-P (n)*.

Sur ce lingot, la résistivité se trouve diminuée à une gamme comprise entre ~ 0.1 et ~ 0.3 Ω .cm. Cette diminution s'explique par la quantité de phosphore ajoutée dans la charge de silicium comme l'illustre la figure n°61 où la résistivité mesurée est en très bon accord avec la résistivité déterminée par la loi de Scheil (cf. chapitre I) avec 1.2 ppmw de phosphore dans la charge à cristalliser.

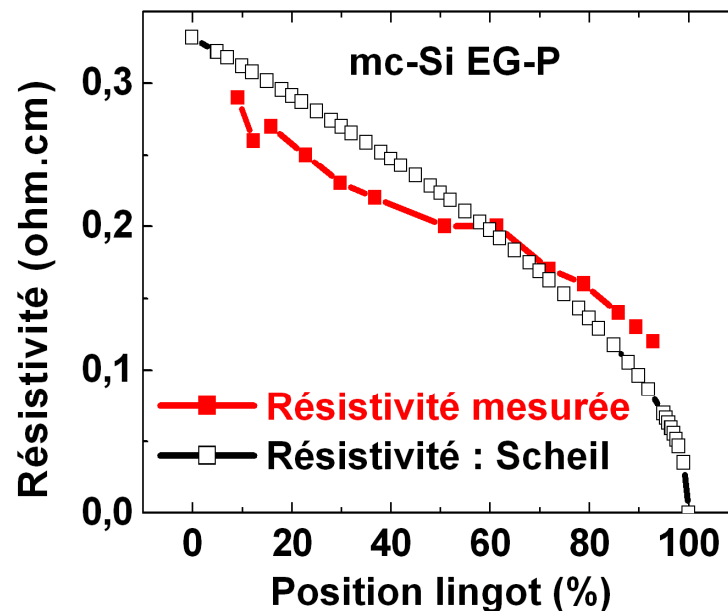


Figure 61 : Evolution de la résistivité mesurée (rouge) et celle calculée par la loi de Scheil [$P_{\text{charge}} = 1.2$ ppmw (noir) en fonction de la position pour le lingot *mc-Si EG-P (n)*.

En ce qui concerne l'évolution de la durée de vie des porteurs de charge mesurée le long du lingot (figure n°62), celle-ci présente la même allure que pour le lingot *mc-Si EG (n)*

vu dans la partie précédente. On peut alors attribuer les faibles valeurs de durées de vie à l'accumulation d'impuretés (métalliques notamment) en haut et en bas de lingot.

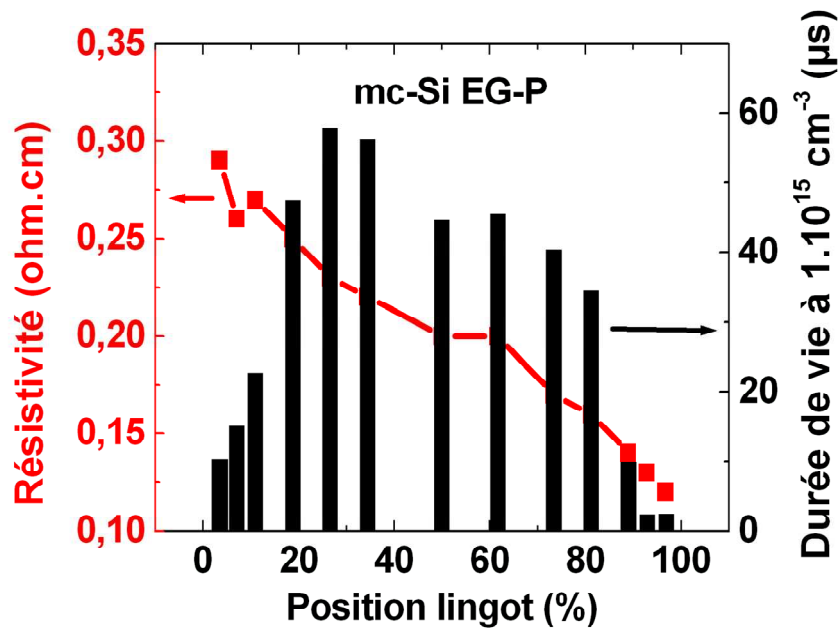


Figure 62 : Evolution de la durée de vie QSSPC (niveau d'injection $=1.10^{15} \text{ cm}^{-3}$) et de la résistivité le long du lingot *mc-Si EG-P (n)*.

Le milieu de lingot présente à nouveau les durées de vie les plus élevées. Par rapport au lingot *mc-Si EG (n)*, les durées de vie ont cependant chuté d'environ une décade alors que la charge initiale est identique. Cela peut s'expliquer par l'augmentation de dopage du substrat comme l'illustre la figure n°63 qui représente l'évolution de la durée de vie globale (τ_b) en fonction du dopage de substrat. En effet, pour le lingot *mc-Si EG (n)*, le dopage de substrat N_D se situe entre environ $1.10^{15} \text{ cm}^{-3}$ et $1.10^{16} \text{ cm}^{-3}$ et ainsi les recombinaisons SRH vont dominer. Pour le lingot *mc-Si EG-P (n)*, l'ajout de phosphore fait que le dopage du substrat varie entre $1.10^{16} \text{ cm}^{-3}$ et $1.10^{17} \text{ cm}^{-3}$ et on peut voir que les recombinaisons Auger commencent à être néfastes pour ces valeurs de N_D (figure n°63). Cependant, la durée de vie mesurée sur une plaquette à 60 % de la hauteur du lingot ($N_D = 3.10^{16} \text{ cm}^{-3}$) est de 45 μs (figure n°62), alors que celle-ci devrait plutôt être de $\sim 600 \mu\text{s}$ si on se réfère à la figure n° 63. Cette déviation par rapport aux prédictions peut provenir de deux raisons :

- La charge à cristalliser a subi une contamination en impuretés métalliques comme le fer par exemple et la concentration en Fe_i déterminée avec la statistique SRH serait de $1.10^{13} \text{ cm}^{-3}$.

- La durée de vie des porteurs de charge peut être limitée par les recombinaisons SRH [8] induites par le phosphore en prenant $E_t(P) = E_c - 0.044 \text{ eV}$ et $\sigma_{p(P)} = 1.0 \cdot 10^{-18} \text{ cm}^2$ [9]. Le calcul de la durée de vie pour une plaquette située à 60% de la hauteur du lingot donne alors $53 \mu\text{s}$, valeur très proche de la valeur mesurée pour un niveau d'injection $\Delta p = 1.10^{15} \text{ cm}^{-3}$. Cette limitation de la durée de vie par les impuretés dopantes sera abordée plus en détails dans la partie III.1.7.

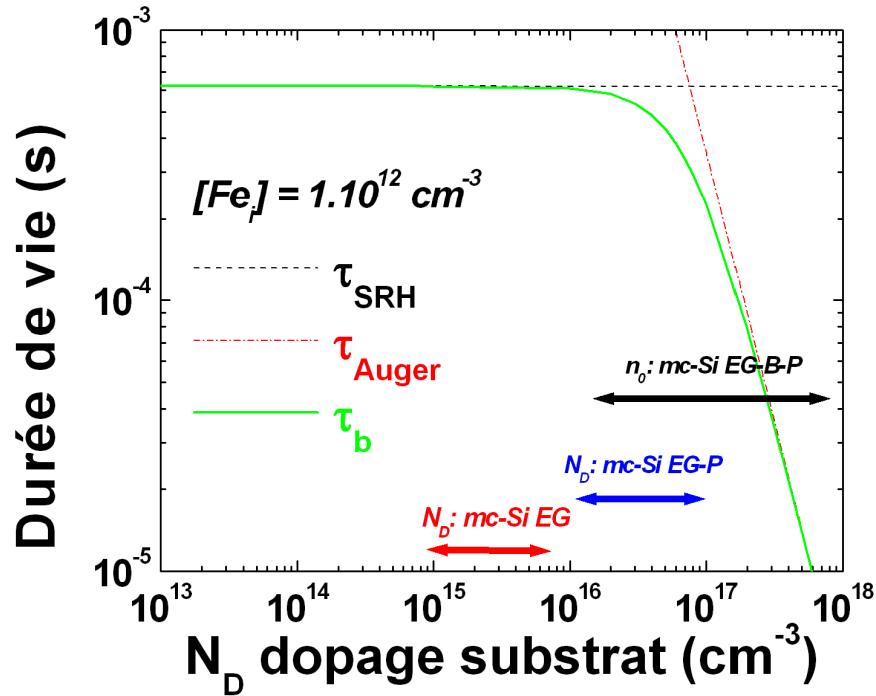


Figure 63 : Evolution des durées de vie SRH, Auger et globale à $\Delta p = 1.10^{15} \text{ cm}^{-3}$ en fonction du dopage de substrat dans le cas d'un silicium de type n à 300K. La durée de vie SRH a été calculée pour une concentration en Fe_i de $1.10^{12} \text{ cm}^{-3}$.

Les cartographies de durée de vie des porteurs de charge représentées figure n°64 sont en bon accord avec les valeurs de durées de vie déterminées en QssPC figure n°62. En effet, le maximum de durée de vie est atteint pour la plaquette à 25% de la hauteur du lingot. La durée de vie diminue de part et d'autre de cette valeur maximale. Comme pour le lingot *mc-Si EG* (*n*), des inhomogénéités de durée de vie selon les grains sont visibles pour les plaquettes à différentes hauteurs du lingot.

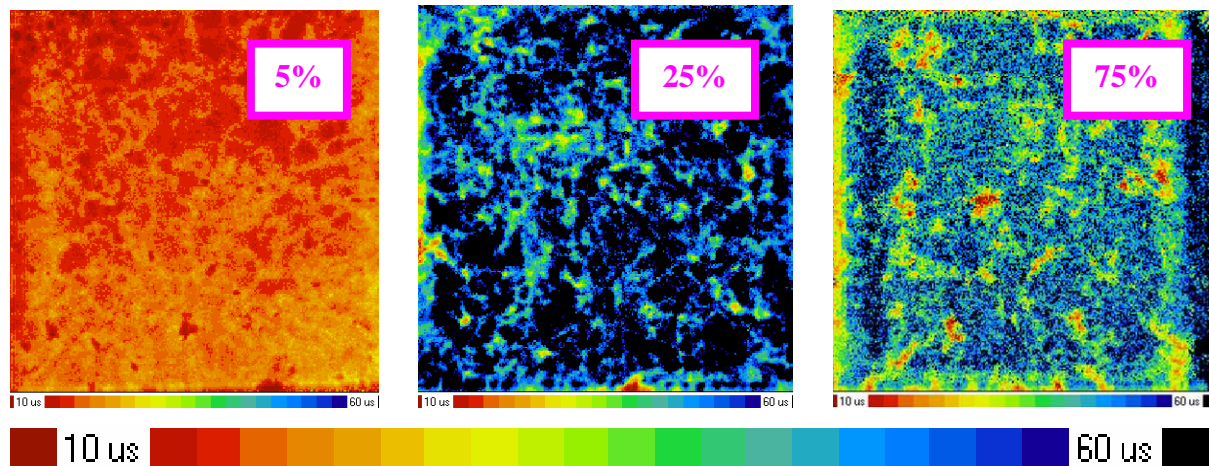


Figure 64 : Cartographies μ W-PCD ($125 \times 125 \text{ mm}^2$) de durées de vie des porteurs de charge à différentes hauteurs du lingot *mc-Si EG-P (n)*.

Bilan de l'étude du lingot *mc-Si EG-P (n)*

Ce deuxième lingot d'étude destiné à comprendre l'influence des forts niveaux de dopage retrouvés sur le lingot *SoG_M-Si (n)* présente une dynamique de durée de vie des porteurs de charge similaire au lingot *mc-Si EG (n)*. Celles-ci sont réduites en haut et en bas de lingot.

Malgré une charge similaire au lingot *mc-Si EG (n)*, les durées de vie des porteurs de charge maximales ont chuté d'environ une décade et la limitation induite par les recombinaisons Auger ne permet peut être pas d'expliquer cela. Il se peut alors que la contamination de ce lingot en impuretés métalliques soit plus importante que le lingot *mc-Si EG (n)* ou que les recombinaisons SRH limitées par les impuretés dopantes puissent être mises en cause (cf. partie III.1.7).

Si on se réfère à l'étude de simulation des cellules photovoltaïques réalisée partie III.4, le couple résistivité / durée de vie mesuré sur ce lingot fait que les performances en rendement des cellules seront réduites d'environ 2% par rapport au lingot *mc-Si EG (n)*.

III.1.4 Lingot électronique compensé au bore et au phosphore *mc-Si EG-B-P (n)*

Ce lingot présente les mêmes teneurs en impuretés dopantes que le lingot *SoG_M-Si (n)*. 1.5 ppmw de bore et 11.0 ppmw de phosphore ont été ajoutés dans la charge de silicium EG à

cristalliser. Le but étant d'observer l'influence de la compensation sur les caractéristiques électriques du lingot tout en s'affranchissant des impuretés métalliques qui pourront être retrouvées dans le lingot $SoG_M-Si(n)$. Ce lingot présente une gamme de résistivité plus grande que le lingot $mc-Si EG-P(n)$, parce que ici les atomes de bore et de phosphore ségrégrent pendant la cristallisation (cf. chapitre I) et la gamme de dopage sera plus grande. La chute de mobilité des porteurs de charge due aux concentrations élevées en atomes dopants (cf. III.1.5) fait que la résistivité mesurée sur les parties basses de ce lingot est plus élevée que pour le lingot $mc-Si EG-P(n)$ malgré des dopages de substrat similaires $\sim 1.10^{16} \text{ cm}^{-3}$ (figure n°63).

La dynamique de durée de vie des porteurs de charge est similaire à celle des lingots $mc-Si EG(n)$ et $mc-Si EG-P(n)$ avec des valeurs réduites en haut et en bas de lingot.

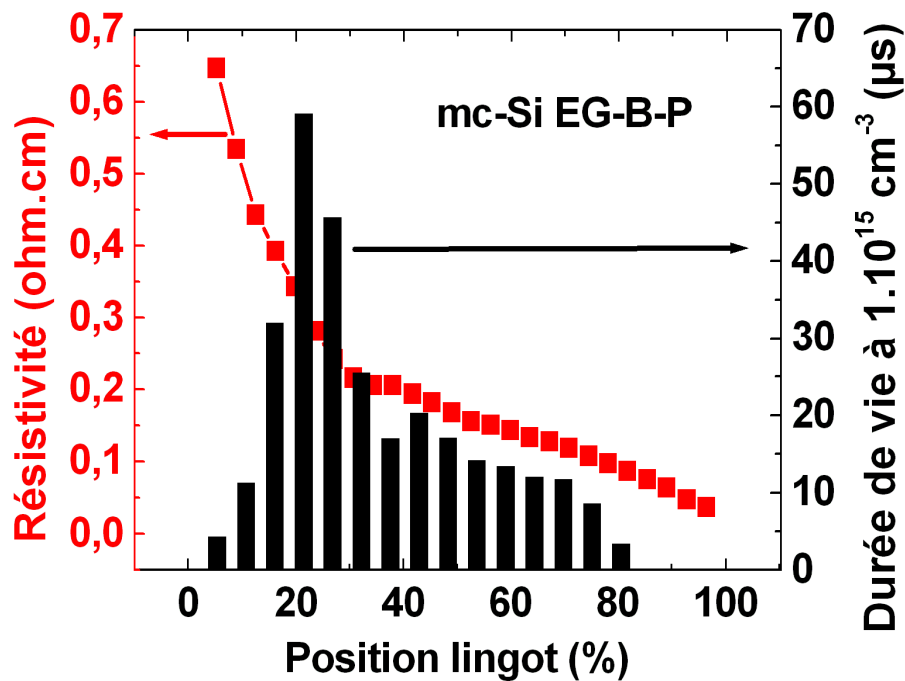


Figure 65 : Evolution de la durée de vie des porteurs de charge mesurée par la méthode QssPC (niveau d'injection $=1.10^{15} \text{ cm}^{-3}$) et de la résistivité le long du lingot $mc-Si EG-B-P(n)$.

Ce lingot présente des concentrations en phosphore élevées $1.10^{17} \text{ cm}^{-3} < [P] < 1.10^{18} \text{ cm}^{-3}$, i. e. d'une décade plus élevée que le lingot $mc-Si EG-P(n)$, mais des valeurs similaires de durées de vie des porteurs de charge ont été mesurées. Cela s'explique par l'effet de la compensation par l'ajout de bore dans la charge de silicium. On parle alors de l'effet bénéfique du degré de compensation sur la durée de vie des porteurs de charge [10]. Dans le cas du silicium compensé au bore et phosphore, le terme de dopage net est employé $n_0 = [P] - [B]$ plutôt que le dopage au phosphore. La valeur de n_0 sur le lingot $mc-Si EG-B-P(n)$ est

$1.10^{16} \text{ cm}^{-3} < n_0 < 1.10^{18} \text{ cm}^{-3}$. En se référant à la figure n°63, l'influence des recombinaisons Auger est alors plus prononcée vers les parties fortement dopées du lingot *mc-Si EG-B-P (n)*. Cependant, comme pour le lingot *mc-Si EG-P (n)* étudié précédemment, les valeurs mesurées de durée de vie des porteurs de charge sur ce lingot ne correspondent pas aux valeurs attendues. Il se peut alors que la charge ait été contaminée en impuretés métalliques qui limitent la durée de vie ou encore que la durée de vie des porteurs de charge soit limitée par les recombinaisons SRH des impuretés dopantes comme on le verra dans la partie III.1.7.

Les cartographies de durée de vie des porteurs de charge présentées figures n°66 et n°67 sont assez homogènes quelle que soit la position de la plaquette dans le lingot, sauf pour la partie basse du lingot.

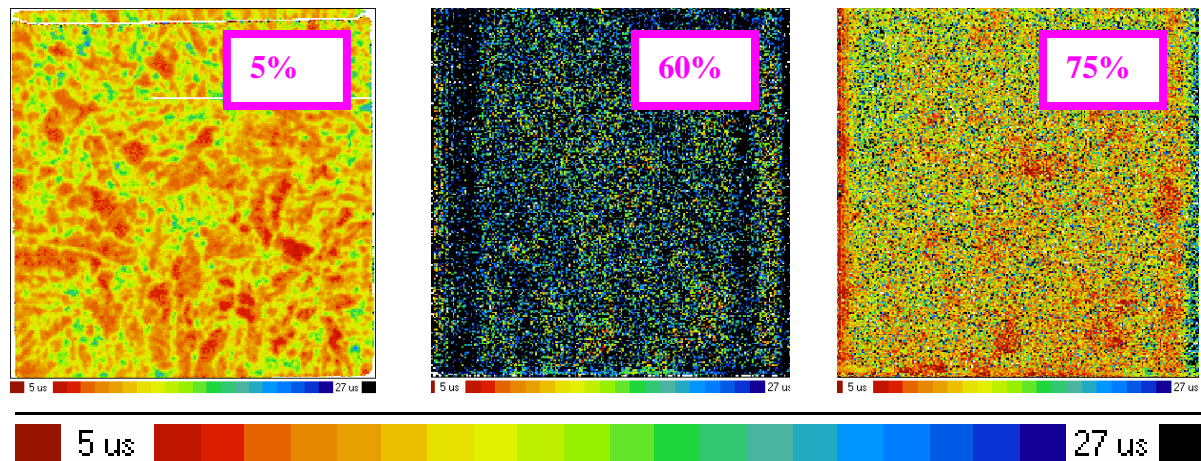


Figure 66 : Cartographies μWPCD (125x125 mm²) de durées de vie des porteurs de charge à différentes hauteurs du lingot *mc-Si EG-B-P (n)*.

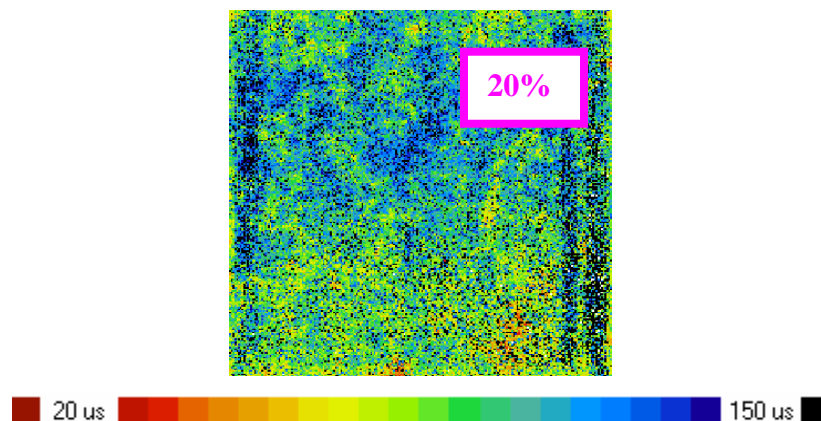


Figure 67 : Cartographie μWPCD (125x125 mm²) de durées de vie des porteurs de charge à 20% de la hauteur du lingot *mc-Si EG-B-P (n)*. Attention : ici l'échelle varie de 20μs à 150μs.

La figure n°68 représente l'évolution en [B] et [P] le long du lingot. Les concentrations en [B] et [P] mesurées par GDMS sont en bon accord avec l'évolution prédite par la loi de Scheil pour des concentrations en bore et en phosphore dans la charge de 1.5 ppmw et 11.0 ppmw respectivement. La petite variation en bore le long du lingot s'explique par son coefficient de ségrégation de 0.8, tandis que la forte variation en phosphore s'explique par son coefficient de ségrégation de 0.35 (cf. chapitre I).

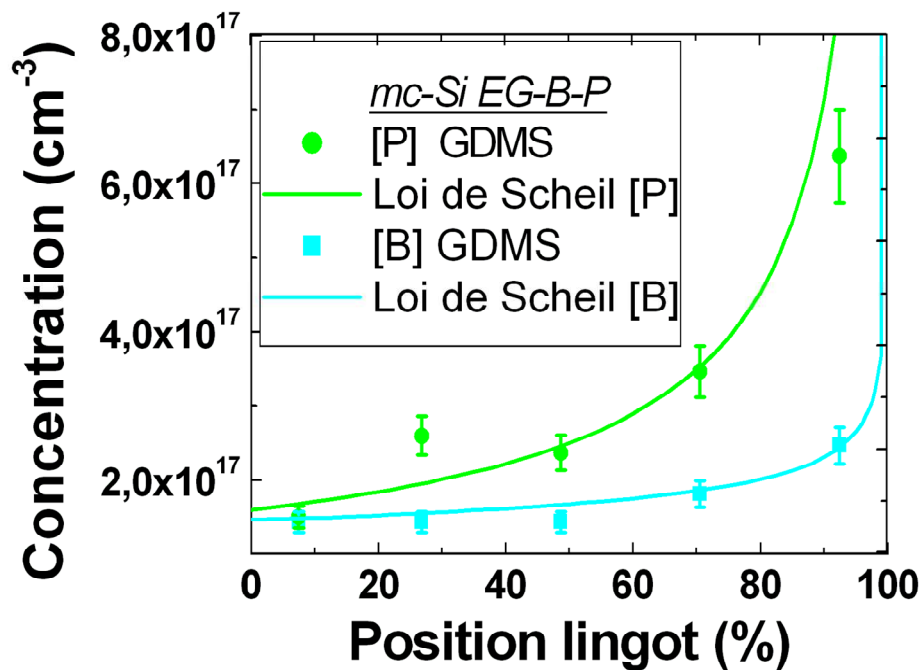


Figure 68 : Evolution en [B] et [P] le long du lingot *mc-Si EG-B-P (n)*. Les lignes continues correspondent aux concentrations calculées à partir de la loi de Scheil.

Bilan de l'étude du lingot *mc-Si EG-B-P (n)*

Ce troisième lingot d'étude destiné à comprendre l'effet de la présence simultanée de bore et de phosphore présente une gamme de résistivité comprise entre 0.1 $\Omega\cdot\text{cm}$ et 0.7 $\Omega\cdot\text{cm}$ avec des durées de vie des porteurs de charge maximales de 60 μs . Des durées de vie similaires ont été mesurées sur le lingot *mc-Si EG-P (n)* pour des résistivités similaires alors que les concentrations initiales en phosphore diffèrent d'une décade. Cela est dû à l'effet bénéfique de la compensation du phosphore par le bore. Il est intéressant de constater que la chute de mobilité des porteurs de charge induite par les hautes teneurs en dopants dans le lingot *mc-Si EG-B-P (n)* fait que les résistivités mesurées sur ce lingot sont supérieures au lingot *mc-Si EG-P (n)* pour des dopages de substrat similaires. Cette chute de mobilité est abordée dans la partie qui suit.

Comme pour le lingot *mc-Si EG-P (n)* et en se référant à la partie III.4 de simulations cellules, ce lingot présentera des performances cellule réduites en termes de rendements de conversion par rapport au lingot *mc-Si EG (n)*.

III.1.5 Influence de la compensation sur la mobilité des porteurs de charge : comparaison des lingots *mc-Si EG-P (n)* et *mc-Si EG-B-P (n)*

La figure n°69 représente l'évolution de la mobilité de Hall des électrons en fonction de la position de la plaquette dans les lingots *mc-Si EG-P (n)* et *mc-Si EG-B-P (n)*. Le modèle d'Arora (courbes continues) a été modifié de manière à tenir compte du coefficient de Hall (r_H). Le coefficient r_H est défini de la manière suivante :

$$r_H = \mu_{Hall} / \mu_{drift} \quad (III.1)$$

Or le modèle d'Arora permet de déterminer la mobilité de drift (μ_{drift}). Le lingot *mc-Si EG-P (n)* n'étant pas compensé, il a été possible de déterminer aisément r_H qui présente une valeur proche de 1. Pour le lingot *mc-Si EG-B-P (n)*, le coefficient r_H a été déterminé pour des positions faiblement compensées (en haut de lingot), i.e. là où le modèle de mobilité s'avère valide. A nouveau r_H présente une valeur proche de 1. Ces valeurs de r_H sont en bon accord avec [11].

Les mobilités mesurées sur le lingot *mc-Si EG-P (n)* sont en bon accord avec le modèle d'Arora.

En ce qui concerne le lingot *mc-Si EG-B-P (n)*, les mobilités mesurées sont en bon accord avec le modèle d'Arora pour les parties hautes du lingot. Il apparait un léger désaccord pour les parties basses du lingot, i. e. lorsque le degré de compensation augmente. Ces variations peuvent apparaître insignifiantes dans cette étude, cependant Veirman *et al.* [12] ont montré une chute de mobilité prononcée lorsque le degré de compensation devient important, i. e. aux abords de la compensation totale. Cette chute de mobilité n'est pas encore bien comprise à l'heure actuelle et différentes explications [12] peuvent être suggérées : comme des mécanismes de diffusion induits par les effets de la compensation ou une déviation de la mesure de mobilité associée à des propriétés de transport inhomogènes.

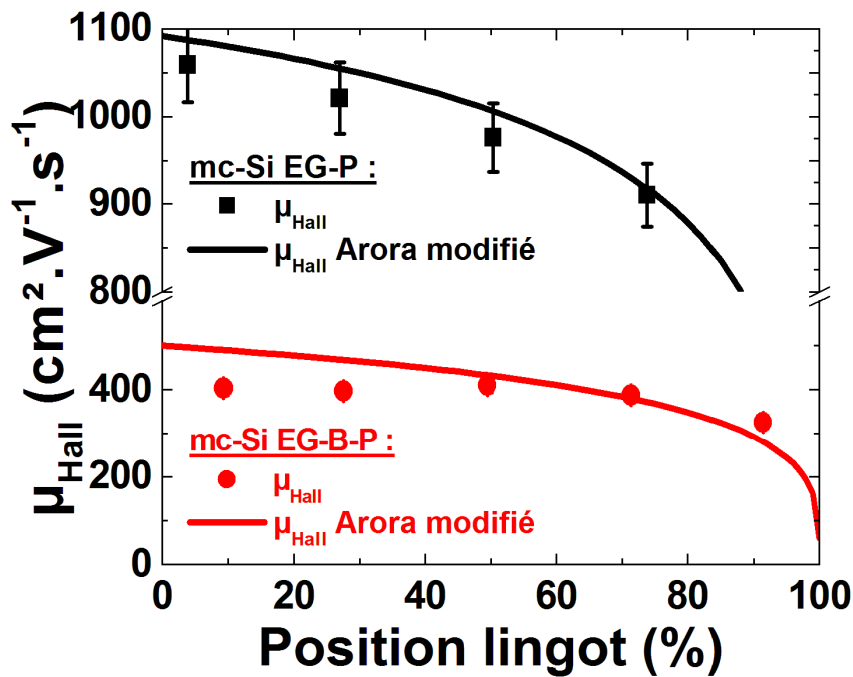


Figure 69 Evolution de la mobilité de Hall des électrons en fonction de la position de la plaquette dans les lingots *mc-Si EG-P (n)* (noir) et *mc-Si EG-B-P (n)* (rouge). En lignes continues sont représentées les mobilités déterminées par le modèle d'Arora modifié du facteur de Hall.

Bilan

A travers cette étude, il apparaît que les mobilités des porteurs majoritaires mesurées sur le lingot *mc-Si EG-B-P (n)* sont en bon accord avec les mobilités déterminées à partir du modèle d'Arora en prenant la somme $[B] + [P]$. Cet accord reste valable lorsque le degré de compensation augmente. Il est donc judicieux d'employer ce calcul lors de la détermination de la durée de vie des porteurs de charge sur les lingots de silicium compensé : *mc-Si EG-B-P (n)* et *SoG_M-Si (n)*.

Cette étude n'a pas permis de mettre en évidence une chute importante de mobilité des porteurs majoritaires lorsque le degré de compensation augmente.

III.1.6 Lingot purifié par voie métallurgique $SoG_M-Si(n)$

La dénomination SoG_M-Si signifie silicium de qualité solaire purifié par voie métallurgique. A l'issue du procédé de purification, la charge de silicium contenait 1.6 ppmw de bore ; du phosphore a donc été ajouté de manière à se retrouver avec 11.5 ppmw dans la charge à cristalliser pour que le lingot soit entièrement de type n. De telles concentrations en dopants n'impliquent pas beaucoup de contraintes dans la purification du silicium, ce sont donc ces spécifications qui ont été retenues.

La résistivité varie de $0.1 \Omega.cm$ à $0.4 \Omega.cm$ en fonction de la position de la plaquette dans le lingot. La durée de vie des porteurs de charge est supérieure à $20 \mu s$ sur plus de 40 % de la hauteur du lingot (figure n°70). L'évolution de la durée de vie des porteurs de charge le long du lingot reste conforme aux lingots précédents avec une décroissance en bas et en haut de lingot. Les cartographies de durée de vie (figure n°71) sont à nouveau en bon accord avec les durées de vie mesurées en QssPC avec un maximum de durée de vie pour la plaquette à 19 % de la hauteur du lingot. Une certaine inhomogénéité est cependant visible en certains endroits des plaquettes à 3 % et à 19 % de la hauteur du lingot.

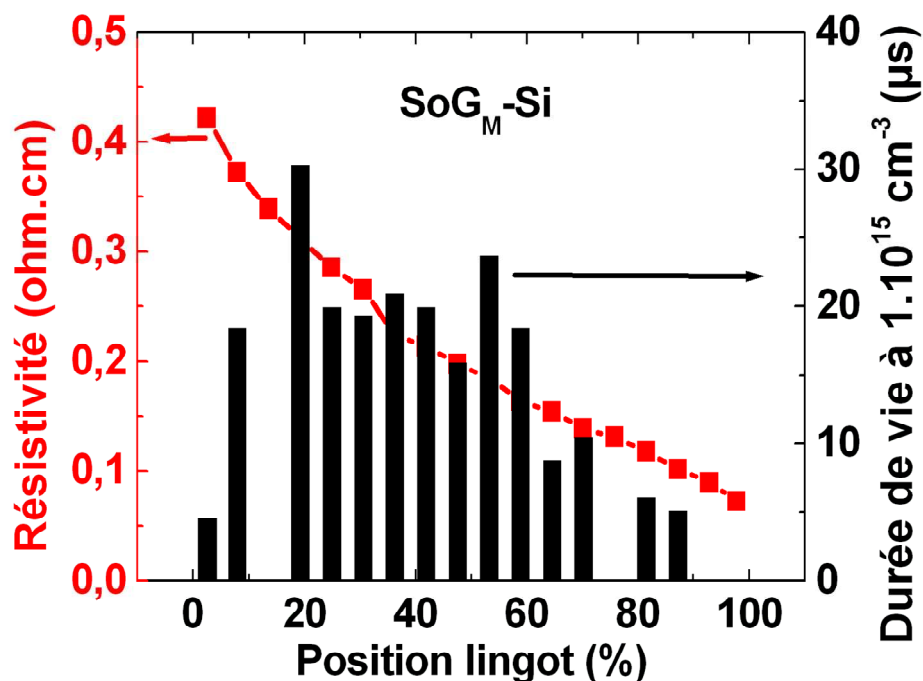


Figure 70 : Evolution de la durée de vie des porteurs de charge mesurée par QssPC (niveau d'injection $=1.10^{15} cm^{-3}$) et de la résistivité le long du lingot $SoG_M-Si(n)$.

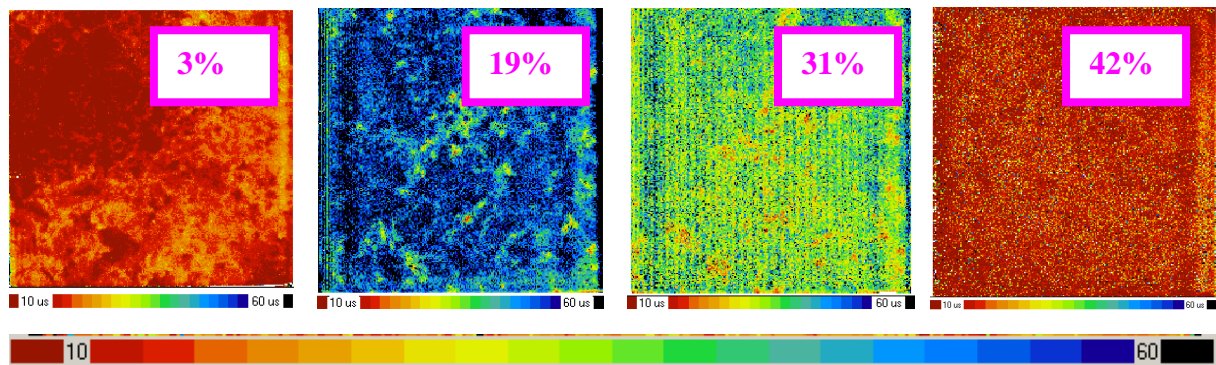


Figure 71 : Cartographies μ WPCD ($125 \times 125 \text{ mm}^2$) de durées de vie des porteurs de charge à différentes hauteurs du lingot $SoG_M-Si(n)$.

Ce lingot a également été caractérisé en termes de composition chimique par analyse GDMS. L'évolution des concentrations en bore et en phosphore est donnée figure n°72.

A nouveau la différence des coefficients de ségrégation du bore et du phosphore explique leur évolution le long du lingot. La déviation de concentration en bore et en phosphore avec la loi de Scheil peut venir de la difficulté de quantifier exactement les concentrations en espèces dopantes dans la charge initiale avant cristallisation. Une autre raison de cette déviation pourrait être liée à une vitesse de cristallisation trop grande (cf. chapitre I). En effet, les coefficients de ségrégation de 0.8 pour le bore et de 0.35 pour le phosphore ont été déterminés pour une cristallisation suffisamment lente pour que le système puisse être considéré en équilibre. Si la vitesse de cristallisation est trop importante, les coefficients de ségrégation effectifs (k_{eff}) se rapprocheront alors de 1.

Les analyses GDMS ont également révélé une présence de germanium variant de 0.16 à 0.29 ppmw du bas au haut du lingot. Les impuretés métalliques, comme le fer et le chrome notamment n'ont pas été détectées par GDMS puisque leur concentration est inférieure à la limite de détection de l'appareil. Des mesures ICP-MS (Induced Coupled Plasma Mass Spectrometry) ont donc été effectuées puisque la mesure est plus précise que la GDMS. Là encore, les impuretés métalliques étaient présentes en de trop faibles quantités pour être détectées ($[Fe] < 0.0009 \text{ ppmw}$, $[Cr] < 0.0003 \text{ ppmw}$).

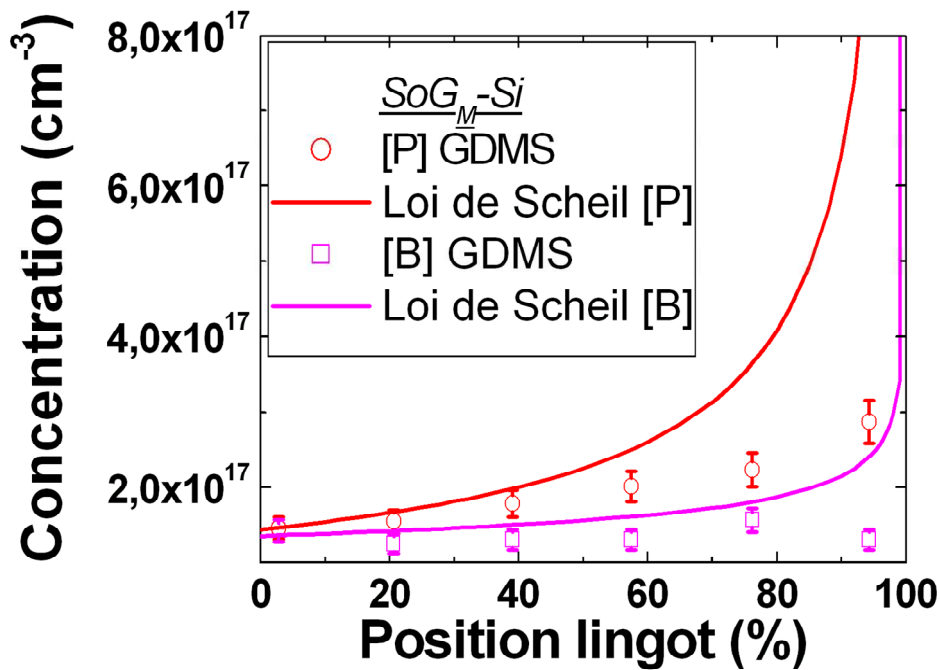


Figure 72 : Evolution en [B] et [P] le long du lingot $SoG_M-Si (n)$. Les lignes continues correspondent aux concentrations calculées à partir de la loi de Scheil.

Il est intéressant de constater que le lingot $SoG_M-Si (n)$ présente des durées de vie des porteurs de charge similaires au lingot $mc-Si EG-B-P (n)$ pour des résistivités similaires. Les charges employées pour la cristallisation des lingots sont cependant différentes ; il est alors intéressant de comparer ces deux lingots pour essayer de mieux comprendre les phénomènes responsables de la limitation de la durée de vie des porteurs de charge.

III.1.7 Confrontation des lingots $mc-Si EG-B-P (n)$ et $SoG_M-Si (n)$

L'évolution de la résistivité et de la durée de vie des porteurs de charge des deux lingots $mc-Si EG-B-P (n)$ et $SoG_M-Si (n)$ sont données figure n°73 [13]. Les profils de résistivité sont similaires pour les deux lingots aux hauteurs comprises entre 20 % et 100 %. Les profils de durée de vie sont également similaires pour les deux lingots. La durée de vie des porteurs de charge de la partie basse des lingots est limitée par la contamination en impuretés métalliques provenant du creuset, ainsi qu'une taille de grains réduite, comme cela a déjà été discuté précédemment. A partir de 20% de la hauteur de chaque lingot, la durée de vie décroît alors progressivement et les lingots présentent des valeurs de durée de vie similaires pour des résistivités similaires. Cette observation indique que la durée de vie des lingots est limitée par les impuretés dopantes ayant ségrégué le long du lingot plutôt que par les

impuretés métalliques. Cette observation n'est valable que si la charge ayant servi à cristalliser le lingot *mc-Si EG-B-P* (*n*) n'a pas été contaminée.

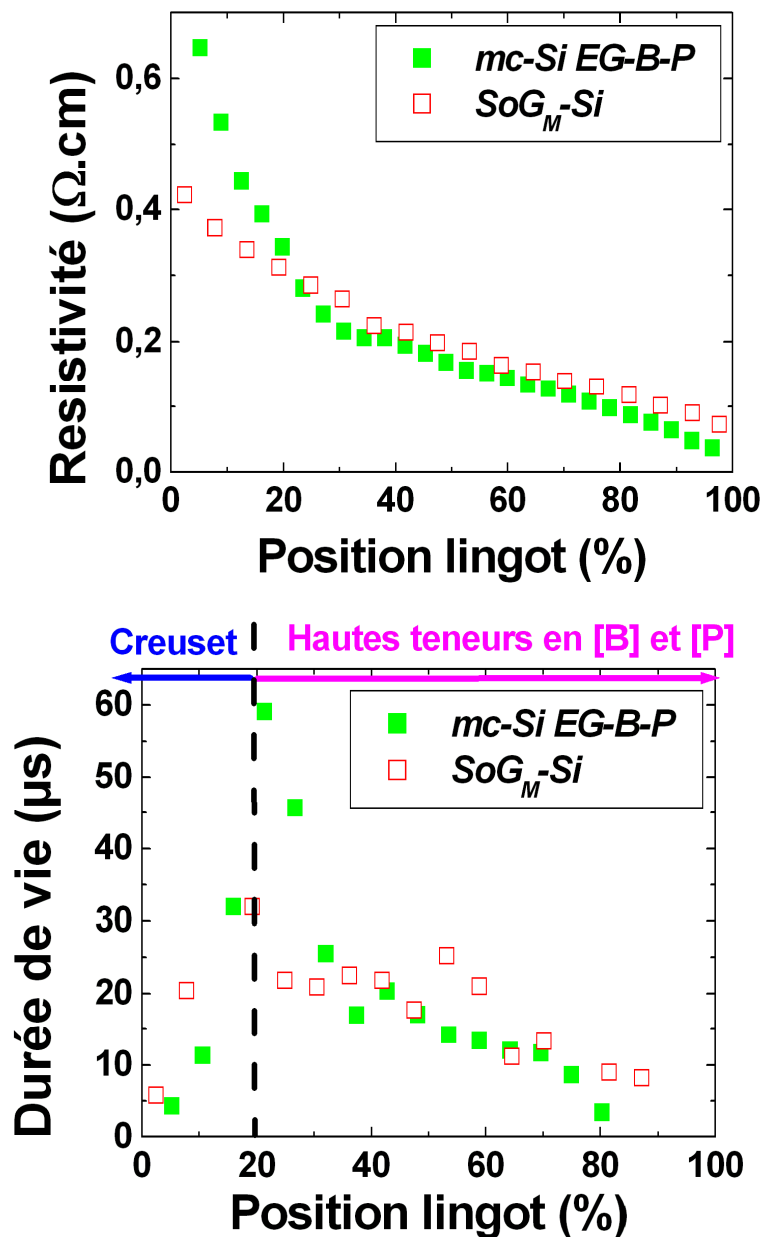


Figure 73 : Evolution de la résistivité (haut) et de la durée de vie des porteurs de charge mesurée par QssPC à un niveau d'injection de $1.10^{15} \text{ cm}^{-3}$ (bas) pour les deux lingots *mc-Si EG-B-P* (*n*) et *SoG_M-Si* (*n*).

Comme cela a été vu précédemment, cette chute de durée de vie des porteurs de charge peut provenir de deux raisons différentes, à savoir :

- la limitation de durée de vie par les recombinaisons Auger due à un fort niveau de dopage mais les valeurs mesurées ne correspondent pas aux valeurs prédites (figure n° 63).

- la durée de vie des porteurs de charge est limitée par les recombinaisons SRH induites par les impuretés dopantes, notamment le phosphore et c'est sur ce point que la suite de cette partie est dédiée.

En effet, Veirman *et al.* [14] ont montré sur silicium compensé et fortement dopé de type p purifié par voie métallurgique, que le bore peut agir comme centre de recombinaison SRH. Bien qu'introduisant un niveau d'énergie peu profond dans la bande interdite du silicium, la concentration élevée en atomes de bore peut entraîner une limitation de la durée de vie SRH.

La limitation de durée de vie des porteurs de charge SRH induite par le bore peut expliquer la dynamique observée sur le lingot *mc-Si EG-B-P (n)*. Cependant, il a été vu pour le lingot *mc-Si EG-P (n)* (uniquement dopé au phosphore) que la limitation de durée de vie des porteurs de charge peut venir des recombinaisons SRH induites par le phosphore. C'est pourquoi cette étude se concentre uniquement sur les effets du phosphore pour expliquer les dynamiques de durée de vie des porteurs de charge observées.

Dubois *et al.* [9] se sont intéressés à la possibilité que le phosphore puisse être responsable d'une limitation de la durée de vie SRH des porteurs de charge sur silicium non compensé de type n. Si tel est le cas, le phosphore introduit un niveau d'énergie peu profond dans la bande interdite du silicium à $E_t(P) = E_c - 0.044 \text{ eV}$ et la section efficace de capture pour les trous est $1.10^{-19} \text{ cm}^2 < \sigma_{p(P)} < 1.10^{-18} \text{ cm}^2$. Cette incertitude sur $\sigma_{p(P)}$ fait alors que la durée de vie limitées par les recombinaisons SRH liées au phosphore peut varier jusqu'à un ordre de grandeur (figure n°74). Avec le lingot *mc-Si EG-B-P (n)*, il est possible d'avoir une meilleure idée sur la valeur de $\sigma_{p(P)}$, puisque les impuretés métalliques provenant du creuset de cristallisation ne semblent plus avoir d'influence pour une hauteur de lingot > 20%.

La figure n° 74 montre que les recombinaisons Auger et radiatives déterminées à partir des valeurs en dopants mesurées par GDMS sur le lingot *mc-Si EG-B-P (n)* ne permettent pas d'expliquer les durées de vie mesurées. Lorsqu'on s'intéresse à la limitation de la durée de vie SRH liée au phosphore, une bonne corrélation est obtenue pour $\sigma_{p(P)} = 1.10^{18} \text{ cm}^{-2}$.

Si le fer ou le chrome étaient les impuretés responsables de la limitation de la durée de vie des porteurs de charge, leurs concentrations seraient alors $[\text{Fe}_i] \sim 3.10^{13} \text{ cm}^{-3}$ et $[\text{Cr}_i] \sim 4.10^{11} \text{ cm}^{-3}$.

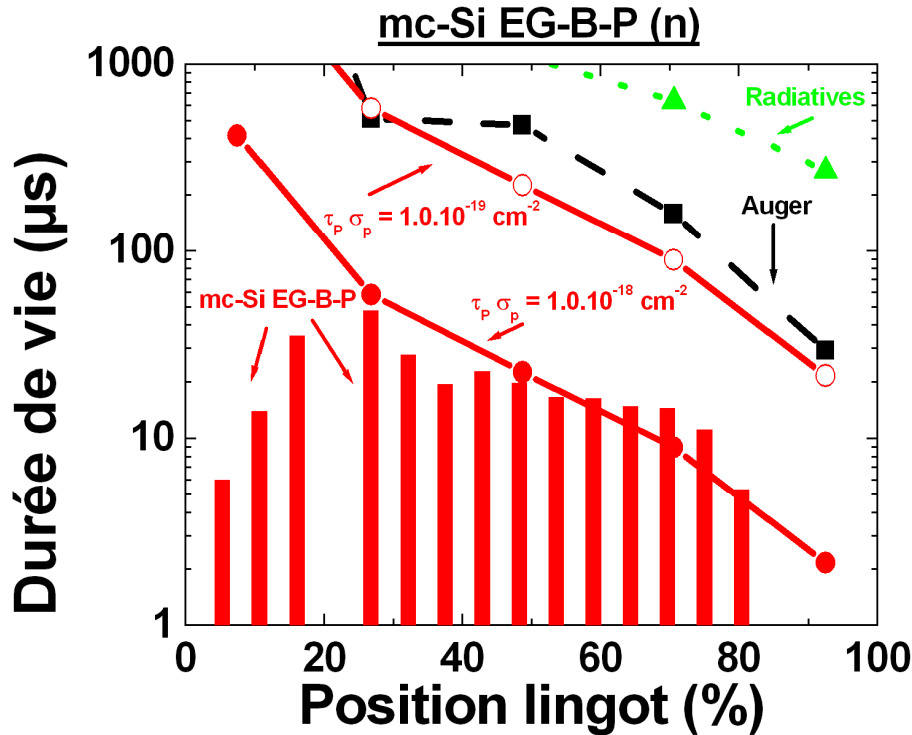


Figure 74 : Evolution des durées de vie mesurées sur le lingot *mc-Si EG-B-P (n)* (histogrammes), radiatives (triangles), Auger (carrés), limitées par les recombinaisons SRH liées au phosphore pour $\sigma_p = 1.10^{-19} \text{ cm}^{-2}$ (cercles ouverts), et $\sigma_p = 1.10^{-18} \text{ cm}^{-2}$ (cercles pleins) à un niveau d'injection $\Delta p = 1.10^{15} \text{ cm}^{-3}$. Les recombinaisons SRH, Auger et radiatives ont été calculées à partir des concentrations en impuretés dopantes déterminées par GDMS.

La figure n°75 représente l'évolution de la durée de vie des porteurs de charge le long du lingot *SoG_M-Si (n)* après effet getter par diffusion phosphore (cf. partie III.2). L'évolution de la durée de vie des porteurs de charge mesurée est en bon accord avec la durée de vie SRH limitée par le phosphore avec $\sigma_{p(P)} = 1.10^{18} \text{ cm}^{-2}$. L'évolution de la durée de vie SRH limitée par le fer a été calculée à partir de l'évolution de la loi de Scheil en considérant une concentration en fer initiale mesurée à 7.9 ppmw. Il faut également noter que c'est la concentration totale en fer qui a été prise dans les calculs SRH, alors que la concentration en fer interstitiel donnée dans la littérature est beaucoup plus faible que la concentration en fer totale [15]. La durée de vie SRH limitée par le fer est donc ici clairement surestimée et ne permet pas non plus de justifier la dynamique de durée de vie des porteurs de charges mesurée.

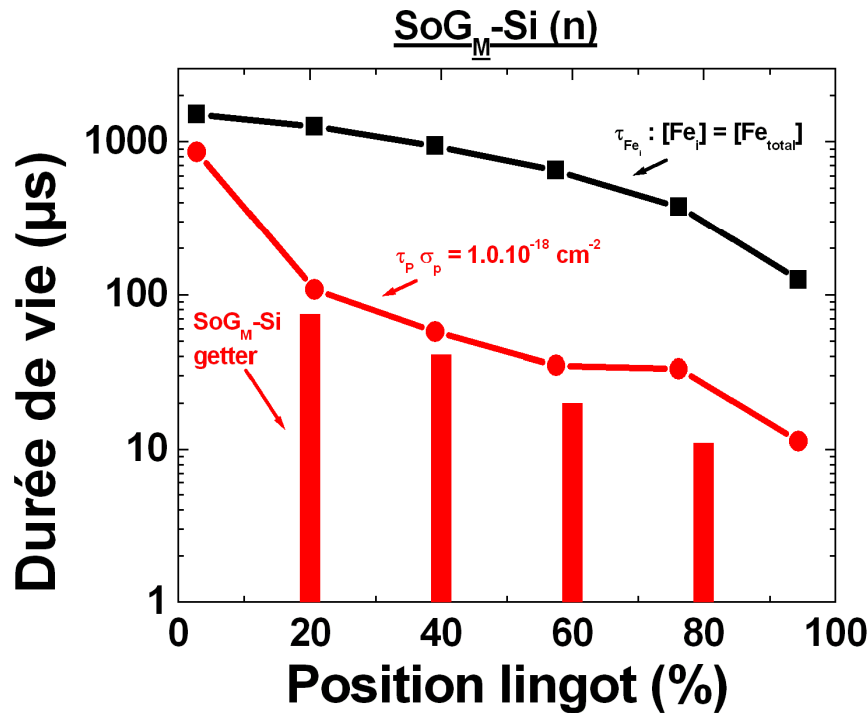


Figure 75 : Evolution de la durée de vie des porteurs de charge mesurée sur le lingot $SoG_M-Si(n)$ (histogrammes), limitée par le fer (carrés), limitée par les recombinaisons SRH liées au phosphore (cercles).

La durée de vie SRH limitée par le chrome n'est pas représentée sur ce graphe, parce que les concentrations en chrome mesurées par analyses ICP-MS sont inférieures à la limite de détection de l'appareil sur toutes les plaquettes analysées. Cependant, si on calcule la durée de vie limitée par le chrome en prenant une concentration en chrome égale à la limite de détection de l'ICP-MS (0.0003 ppmw) menant donc à une surestimation de la durée de vie calculée, la durée de vie $\tau_{Cr_i} = 49.6 \mu s$ pour 79% de la hauteur du lingot alors que la valeur mesurée est de $10.5 \mu s$. Comme pour le cas du fer, ce calcul considère également que tous les atomes de chrome sont en position interstitielle, alors que ce n'est pas le cas.

Si le fer et le chrome ne semblent pas être à l'origine de la limitation de durée de vie, il faut noter que de grandes concentrations en aluminium ont été détectées sur ce lingot ($\sim 2 \cdot 10^{14} \text{ cm}^{-3}$). Seulement, l'aluminium ne devient une espèce recombinante que lorsqu'il est associé à de l'oxygène sous la forme de complexes AlO [16] et sa concentration est égale à environ 0.02 à 0.05 fois la concentration en aluminium [17]. L'AlO est également une espèce moins virulente dans le silicium de type n que dans le silicium de type p.

Bilan des lingots *mc-Si EG-B-P (n)* et *SoG_M-Si (n)*

Malgré l'emploi de charge de silicium de puretés différentes pour les deux lingots comparés dans cette partie, les dynamiques de durée de vie des porteurs de charge sont similaires pour des résistivités similaires. Cette partie était donc destinée à comprendre la limitation de durée de vie des porteurs de charge mesurée puisque les impuretés métalliques liés à la pureté de la charge ne sont apparemment pas responsables des dynamiques observées. Dans les parties précédentes, il avait déjà été constaté que les limitations de durée de vie des porteurs de charge liées aux recombinaisons Auger ne rendent pas bien compte des valeurs mesurées expérimentalement, notamment pour le lingot *mc-Si EG-P (n)*.

Il est possible que la durée de vie des porteurs de charge soit limitée par les recombinaisons SRH liées aux impuretés dopantes. Ici c'est le cas du phosphore qui a été étudié et il peut permettre d'expliquer les dynamiques de durées de vie mesurées en prenant $E_t(P) = E_c - 0.044 \text{ eV}$ et $\sigma_{p(P)} = 1.10^{-18} \text{ cm}^2$.

Cette étude nécessite cependant d'être complétée avec l'utilisation de lingots de silicium présentant des concentrations en bore et en phosphore différentes mais des dopages nets (n_0) identiques par exemple.

III.2 Impact des étapes de procédé sur la qualité électrique du matériau

III.2.1 Motivations

Le procédé de fabrication utilisé pour élaborer des cellules solaires sur *SoG_M-Si* de type n est l'application directe du procédé utilisé sur silicium monocristallin de type n. Celui-ci est donné figure n°76.

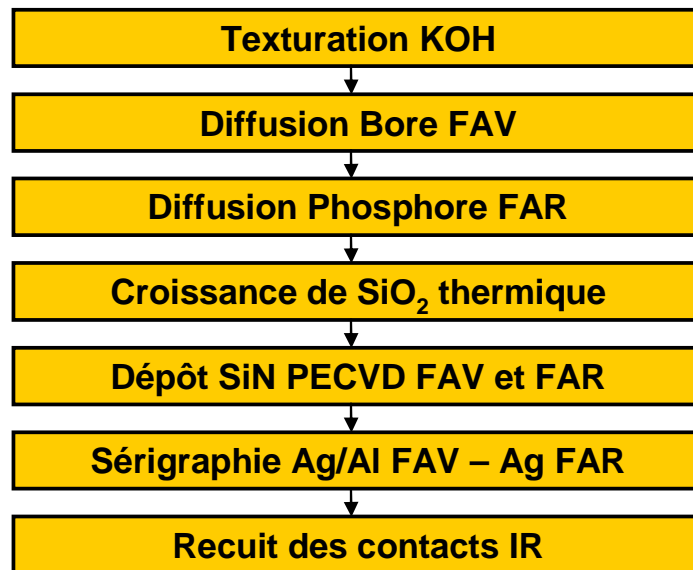


Figure 76 : Etapes de fabrication des cellules solaires sur silicium de type n.

Le matériau aura à subir de nombreuses étapes à haute température :

- Diffusion de l'émetteur bore à 925°C.
- Diffusion du BSF phosphore à 870°C.
- Croissance de SiO₂ thermique à 900°C.

Il convient donc de s'intéresser à l'impact de ces différentes étapes sur les propriétés électriques du matériau. En effet, Veschetti *et al.* [18] avaient étudié l'influence de la diffusion bore et phosphore sur la durée de vie des porteurs de charge de plaquettes SoG_M-Si de type n. Cette étude montrait une diminution de la durée de vie des porteurs de charge suite à une diffusion bore, probablement à cause de la dissolution d'impuretés métalliques dans le volume du matériau. La même étude montrait une augmentation de la durée de vie du matériau si la diffusion bore est suivie d'une diffusion phosphore, indiquant un bon effet getter de la diffusion phosphore. Cette partie vise à compléter l'étude menée par Veschetti en étudiant l'impact de l'étape de SiO₂ thermique sur les propriétés électriques du lingot SoG_M-Si (*n*).

III.2.2 Procédé expérimental

Les plaquettes utilisées sont issues du lingot SoG_M-Si (*n*), sélectionnées à différentes positions. La procédure expérimentale est décrite figure n°77.

Tout d'abord, un polissage chimique a été effectué sur toutes les plaques pour permettre de graver les zones écrouies en surface. Aucune étape de procédé n'a été effectuée sur les plaques de la séquence A et serviront de référence dans l'étude. Une diffusion bore suivie d'une diffusion phosphore à haute température ont ensuite été réalisées sur les autres plaques (séquence B). Une étape de SiO₂ thermique haute température a alors été réalisée sur les plaques de la séquence C. Un polissage chimique permet ensuite d'enlever les couches dopées bore et phosphore. Finalement, les plaques ont été passivées à l'aide d'un SiN riche en silicium et des mesures de durée de vie des porteurs de charge ont été réalisées. La durée de vie volumique a été mesurée par la technique QssPC à un niveau d'injection $\Delta p = 1.10^{15} \text{ cm}^{-3}$. La technique de mesure de durée de vie nécessite la connaissance des mobilités des porteurs majoritaires (μ_{maj}) et minoritaires (μ_{min}). Les effets de la compensation sur μ_{min} et μ_{maj} ont été – au moins partiellement – prises en considération en utilisant le modèle de mobilités d'Arora [1] basé sur [B] et [P] des mesures GDMS (cf. partie III.1.5).

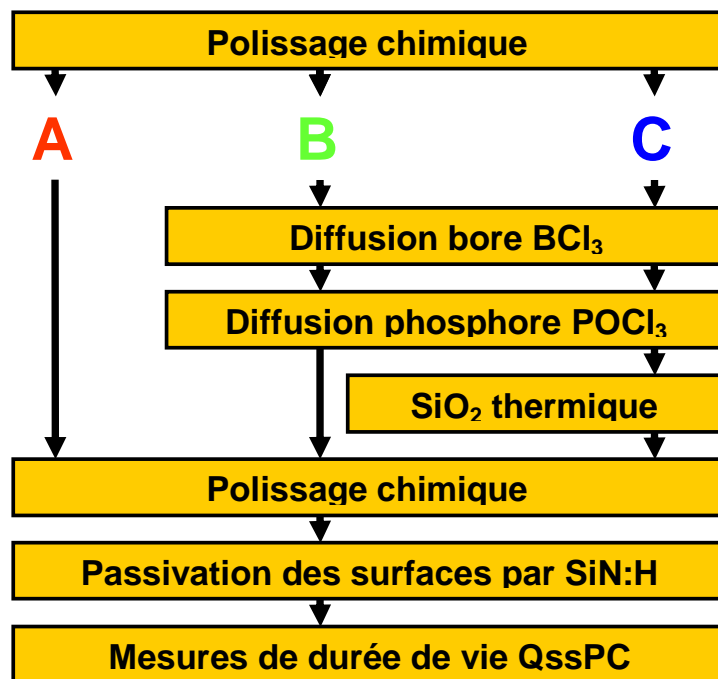


Figure 77 : Procédé expérimental employé pour étudier les qualités électriques du lingot *SoG_M-Si* en fonction des étapes de procédé. Aucune étape de masquage n'a été effectuée.

III.2.3 Présentation des résultats

La diffusion phosphore suivant la diffusion bore (étape B) entraîne une augmentation de la durée de vie du matériau pour les parties inférieures à 40% de la hauteur du lingot (figure n°78) [19]. L'augmentation de la durée de vie s'explique par l'effet getter de la

diffusion phosphore. Cet effet getter est donc suffisant pour éliminer la contribution des impuretés métalliques sur la limitation de la durée de vie. En effet, la durée de vie mesurée sur la plaquette à 20% de la hauteur du lingot est équivalente à la durée de vie mesurée à hauteur de lingot égale (et à résistivité égale) sur le lingot *mc-Si EG-B-P (n)*.

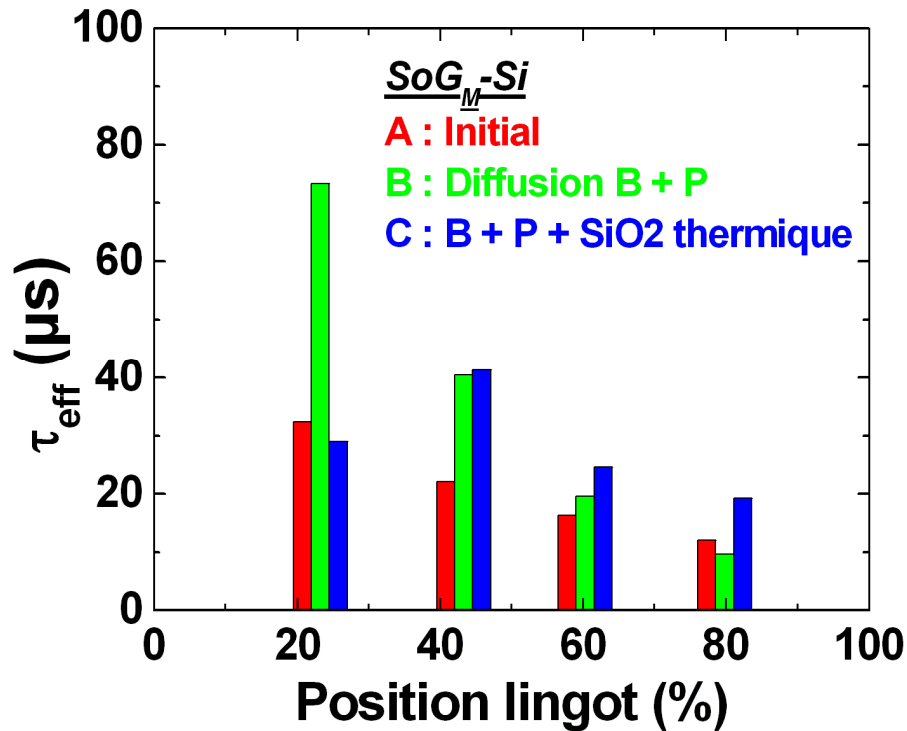


Figure 78 : Evolution de la durée de vie des porteurs de charge du matériau ($\Delta p = 1.10^{15} \text{ cm}^{-3}$) après les différentes étapes de procédé en fonction de la position de la plaquette dans le lingot.

Le SiO₂ thermique subséquent (étape C) vient diminuer la durée de vie des plaquettes à 20% de la hauteur du lingot. Cela provient probablement de la redissolution de certaines impuretés dans le volume. Pour le reste du lingot, le SiO₂ thermique n'a quasiment pas d'impact sur les propriétés électriques du matériau. La légère augmentation de la durée de vie pour les positions à 60% et à 80% entre dans l'incertitude de mesure.

Les courbes de durée de vie en fonction du niveau d'injection pour les plaquettes issues de 20% de la hauteur du lingot et ayant subi différentes étapes de procédé sont représentées figure n°79. Il est à noter que les tendances de ces courbes sont identiques pour les plaquettes ayant subi les mêmes étapes de procédé, quelle que soit la position dans le lingot. A savoir :

- quasi indépendance de la durée de vie en fonction du niveau d'injection pour les plaques des procédé A (initial) et C (B + P + SiO₂ thermique).

- chute prononcée de la durée de vie en fonction du niveau d'injection pour les plaquettes du procédé B (diffusion B + P).

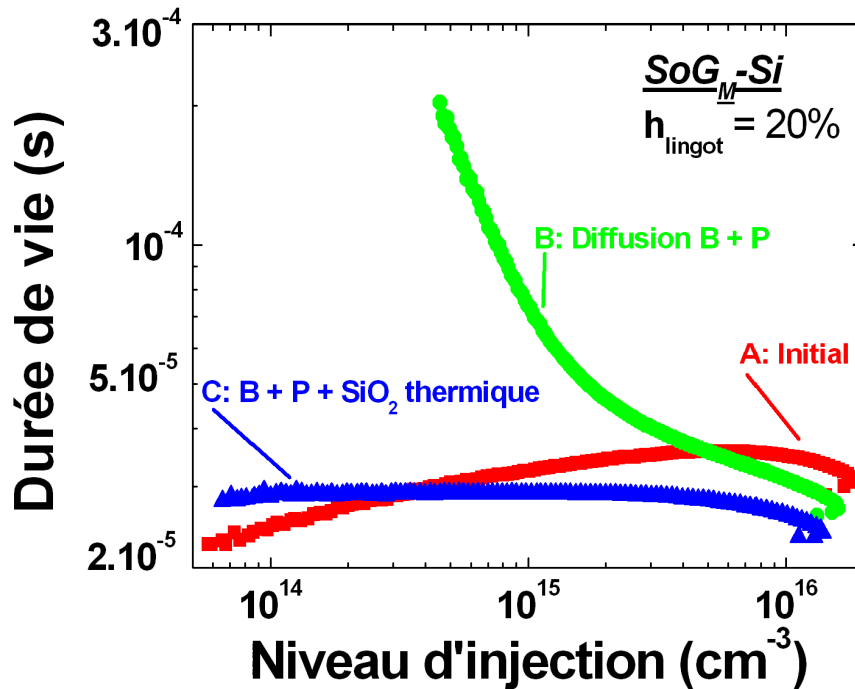


Figure 79 : Dépendance de la durée de vie mesurée en fonction du niveau d'injection pour des plaquettes issues de 20% de la hauteur du lingot $SoG_M(n)$ en fonction des différentes étapes de procédé. Les mesures des plaquettes ont été effectuées en QssPC.

L'effet getter lié à la diffusion phosphore se traduit par une augmentation de la durée de vie d'environ une décade aux niveaux d'injection du domaine SRH ($\Delta p < 1.10^{15} \text{ cm}^{-3}$) pour les plaquettes ayant subi le procédé B. La faible dépendance de la durée de vie avec le niveau d'injection pour les plaquettes ayant subi les procédés A et C indique que la durée de vie semble être limitée par une impureté introduisant un niveau d'énergie profond dans la bande interdite (notamment le fer : cf. chapitre I). L'évolution des courbes de durée de vie pour les étapes A, B et C est similaire pour 40%, 60% et 80% de la hauteur du lingot, signifiant ainsi que l'étape C de SiO_2 thermique induit une redissolution des impuretés introduisant un niveau d'énergie profond dans la bande interdite du silicium. Les plaquettes à 40% de la hauteur du lingot ne subissent pas de dégradation de la durée de vie après l'étape de SiO_2 thermique. Cela souligne le bénéfice de l'effet getter de la diffusion phosphore pour ces plaquettes.

III.3 Conclusion des parties III.1 et III.2

Grâce à l'étude de quatre lingots de silicium multicristallin de type n de propriétés différentes, ce chapitre a permis de mieux comprendre la contribution du dopage, de la compensation et de la pureté de la charge à cristalliser sur les caractéristiques électriques.

Pour les différents lingots, l'évolution de la durée de vie suit la même dynamique quel que soit le type de charge ou de dopant initialement sélectionné. On constate que la durée de vie en bas de lingot (0 %-20 %), est principalement limitée par la contamination liée au creuset et par les imperfections cristallines du bas de lingot. Cette tendance est constatée autant sur silicium de type p que sur silicium de type n. L'optimum en termes de durée de vie est généralement situé vers 20 %-30 % du lingot sur les plaquettes brutes. A partir de cet optimum, la durée de vie décroît le long du lingot.

L'ajout de dopants dans la charge à cristalliser induit une diminution de la durée de vie pour tous les lingots portés à l'étude. Cette chute est cependant moins marquée lorsque du bore et du phosphore sont ajoutés, c'est l'effet bénéfique de la compensation. Les hautes teneurs en dopants induisent une diminution de la résistivité par rapport au lingot de qualité électronique et cette chute est en accord avec la loi de Scheil.

Finalement, le procédé de fabrication de cellules à diffusion bore reste compatible avec cette qualité de matériau, à condition de réaliser une diffusion phosphore dans un second temps pour re-piéger les impuretés dissoutes. Ce résultat est très important pour permettre l'obtention de rendements de conversion cohérents avec les valeurs de durée de vie mesurées.

Il a été vu au cours de ce chapitre que les impuretés dopantes, lorsqu'elles sont considérées comme centres de recombinaisons SRH peuvent expliquer la limitation de durée de vie observée sur les lingots de silicium fortement dopés. Cet effet a été clairement mis en évidence sur silicium de type p purifié par voie métallurgique [14] et des études complémentaires sont nécessaires sur le silicium de type n pour confirmer cette limitation.

La partie qui suit présente une étude de simulation de cellules photovoltaïques et prend en compte l'influence de différents paramètres (dopage, compensation, impuretés métalliques) et vise à faire un lien direct entre les lingots présentés dans la partie III.1 et leur potentiel en termes de performance cellule. Les différents points abordés dans cette partie suivent la même évolution que pour l'étude des lingots présentés partie III.1 :

- Tout d'abord, les simulations présentent l'influence du profil d'émetteur et de BSF sur un substrat présentant des durées de vie et un dopage de substrat comparable à un matériau monocristallin.

- Le caractère multicristallin des lingots portés à l'étude fait que la réflectivité de la cellule est différente. Les simulations permettront alors d'évaluer la chute de performance des cellules pour une réflectivité mesurée sur une cellule multicristalline.

- L'influence du dopage de substrat et de la durée de vie permettra de comprendre quels paramètres seront principalement affectés sur les lingots fortement dopés.

- L'influence de la diminution de la mobilité des porteurs de charge sera alors abordée.

- Enfin, l'étude s'oriente sur l'influence de deux impuretés métalliques, le fer et le chrome sur les performances de la cellule photovoltaïque pour comprendre jusqu'à quel point celles-ci peuvent être tolérées.

Cette étude permettra alors d'avoir une meilleure idée des performances attendues sur silicium purifié par voie métallurgique.

III.4 Etude de simulation

III.4.1 Structure de simulation

Les simulations sont effectuées à l'aide du logiciel PC1D. Bien que la structure de simulation de la cellule soit représentée en une seule dimension, ce logiciel permet d'avoir un très bon aperçu de l'influence de différents paramètres sur le comportement de la cellule.

Dans la définition de la structure de simulation, le profil d'émetteur bore mesuré par SIMS (figure n° 80) présente un pic de dopage de $3.10^{19} \text{ cm}^{-3}$ et une profondeur comprise entre $0.5 \mu\text{m}$ et $0.6 \mu\text{m}$. Ce profil de dopage correspond à une résistance carré de $\sim 80 \Omega/\square$.

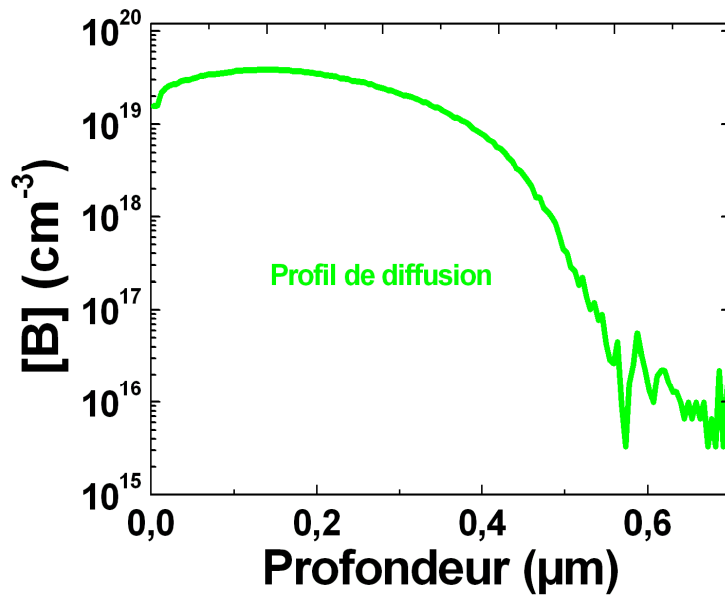


Figure 80 : Evolution du profil de diffusion bore mesuré par SIMS et utilisé pour effectuer les simulations PC1D.

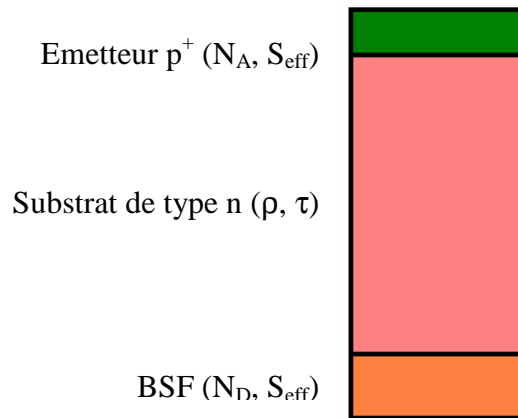


Figure 81 : Schéma en coupe de la structure utilisée pour les simulations PC1D.

Le BSF phosphore présente un profil de type erfc avec une concentration de surface de $2 \cdot 10^{20} \text{ cm}^{-3}$ et une profondeur de $\sim 1 \text{ } \mu\text{m}$. Ce profil de dopage correspond à une résistance carré de $\sim 20 \text{ } \Omega/\square$. Les vitesses de recombinaison de surface (S_{eff}) ont été fixées à $3 \cdot 10^4 \text{ cm/s}$ pour la face avant et $5 \cdot 10^4 \text{ cm/s}$ pour la face arrière. La structure simulée présente une épaisseur de $200 \text{ } \mu\text{m}$. Le profil de réflectivité utilisé pour la simulation a été mesuré sur une cellule monocristalline (prenant en compte les métallisations) et présente un minimum de 3.5 % à 670 nm. Sur un substrat présentant une résistivité de $5.0 \text{ } \Omega \cdot \text{cm}$ et une durée de vie de 1 ms, un V_{co} de 628 mV et un J_{cc} de 37.5 mA/cm^2 sont obtenus. Ces valeurs correspondent à des

valeurs expérimentales obtenues sur des cellules réalisées sur silicium monocristallin. Cette structure de simulation servira donc de base pour la suite de cette partie.

III.4.2 Influence du profil d'émetteur

Pour cette étude de simulation, l'influence du profil d'émetteur a été étudiée pour différentes vitesses de recombinaisons en face avant (S_{FAV}) de la cellule. Le profil de diffusion de l'émetteur bore mesuré par SIMS ayant une forme gaussienne, c'est cette évolution en atomes dopants qui a servi à simuler le profil d'émetteur bore. L'expression du profil de dopage gaussien est la suivante :

$$N(x) = N_0 \cdot \exp \frac{-(x - x_p)^2}{x_d^2} \quad (\text{III.2})$$

N_0 étant le pic de dopage correspondant à la position x_p et x_d est le facteur de profondeur. Le dopage de surface a été pris égal à $1.10^{20} \text{ cm}^{-3}$. Le BSF phosphore est considéré ici comme constant d'une valeur de $20 \text{ } \Omega/\square$. La résistivité et la durée de vie du substrat ont été respectivement fixées à $5.0 \text{ } \Omega\cdot\text{cm}$ et 1 ms . Les résultats sont représentés figures n° 82, 83, 84.

Il est évident, au travers de ces études de simulation qu'un émetteur peu profond et présentant de faibles vitesses de recombinaison en face avant est préférable pour obtenir des performances cellule optimales. Les limitations pratiques sont que :

- l'émetteur doit présenter une profondeur minimale de manière à être suffisamment dopé pour une bonne prise de contact des métallisations. De plus, il y a risque de court-circuiter l'émetteur lors du recuit des métallisations.
- les vitesses de recombinaisons de surface seront limitées par la qualité de la couche de passivation employée.

Si l'émetteur n'est pas suffisamment dopé, la résistance série augmente et peut engendrer des chutes de facteur de forme. Pour éviter cela, il est alors nécessaire de diminuer la distance entre les métallisations (pitch) en face avant, mais le taux d'ombrage devient d'autant plus important que les métallisations sont rapprochées.

Sur la figure n°82, représentant l'évolution du V_{co} , on peut constater que lorsque les vitesses de recombinaison en face avant sont faibles, il est préférable d'avoir un émetteur peu profond. C'est l'inverse lorsque les vitesses de recombinaisons sont élevées. La formule du V_{co} s'exprime :

$$V_{co} \approx \frac{kT}{q} \ln \left(\frac{I_{cc}}{I_{01}} \right) \quad (\text{III.3})$$

I_{01} représente le courant de saturation à l'obscurité et est fonction des vitesses de recombinaisons en face avant pour les électrons et des vitesses de recombinaisons en face arrière pour les trous. Ainsi si les vitesses de recombinaisons augmentent, le courant de saturation va augmenter et engendrer une chute de la tension de circuit-ouvert. Cet effet est cependant moins marqué lorsque la profondeur de l'émetteur augmente, puisque l'effet des recombinaisons en face avant est écranté.

En ce qui concerne le courant de court circuit (figure n°83), un émetteur peu profond est toujours préférable, peu importe les vitesses de recombinaison en face avant. En effet il s'agit de diminuer au maximum les recombinaisons Auger puisque l'émetteur présente un dopage élevé.

Cuevas *et al.* [20, 21] avaient montré que la recombinaison des porteurs de charge d'une surface dopée p^+ est liée au nombre d'atomes en surface par la relation :

$$S_n = 500 \left(\frac{N_A}{10^{16}} \right)^{1/3} \text{ cm/s, pour } 1.10^{16} \text{ cm}^{-3} < N_A < 1.10^{20} \text{ cm}^{-3} \quad (\text{III.4})$$

Ainsi, avec une concentration de surface de $1.10^{20} \text{ cm}^{-3}$, la recombinaison en surface de l'émetteur bore se situe aux alentours de 1.10^4 cm/s lorsque l'émetteur est bien passivé.

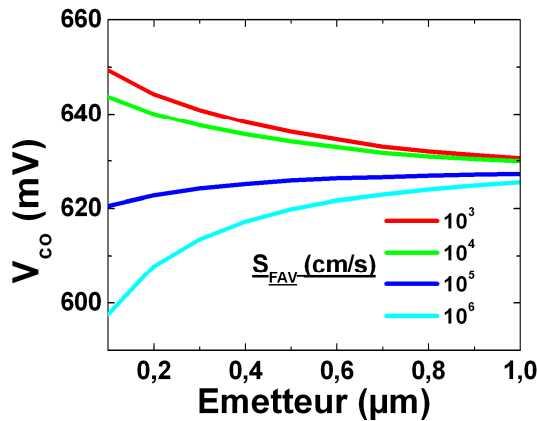


Figure 82 : Evolution de la tension de circuit ouvert en fonction de la profondeur de l'émetteur bore pour différentes S_{FAV} .

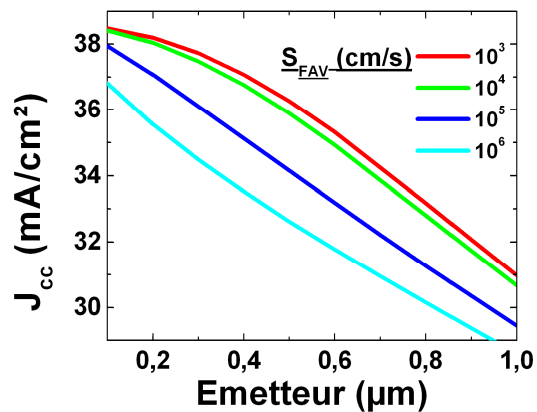


Figure 83 : Evolution du courant de court circuit en fonction de la profondeur de l'émetteur bore pour différentes S_{FAV} .

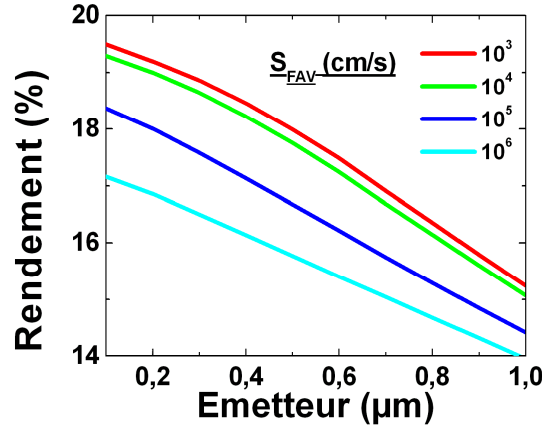


Figure 84 : Evolution du rendement de conversion en fonction de la profondeur de l'émetteur bore pour différentes S_{FAV} .

III.4.3 Influence du profil de BSF

Cette étude de l'influence de la profondeur du BSF sur les performances de la cellule a été effectuée en faisant varier la profondeur du BSF pour différentes vitesses de recombinaisons en face arrière (S_{FAR}). L'allure du BSF a été pris de type erfc avec une concentration de surface N_0 de $2 \cdot 10^{20} \text{ cm}^{-3}$. La fonction erfc s'exprime :

$$N(x) = N_0 \cdot \text{erfc} \frac{(x - x_p)}{x_d^2} \quad (\text{III.5})$$

Pour les simulations, le profil d'émetteur bore mesuré par SIMS (figure n°80) et présentant une valeur de dopage de $80 \text{ } \Omega/\square$ a été fixé. La résistivité et la durée de vie du substrat ont été respectivement fixées à $5.0 \text{ } \Omega \cdot \text{cm}$ et 1 ms .

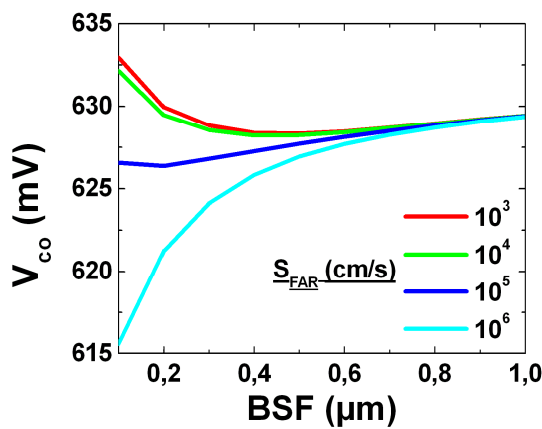


Figure 85 : Evolution de la tension de circuit ouvert en fonction de la profondeur du BSF phosphore pour différentes S_{FAR} .

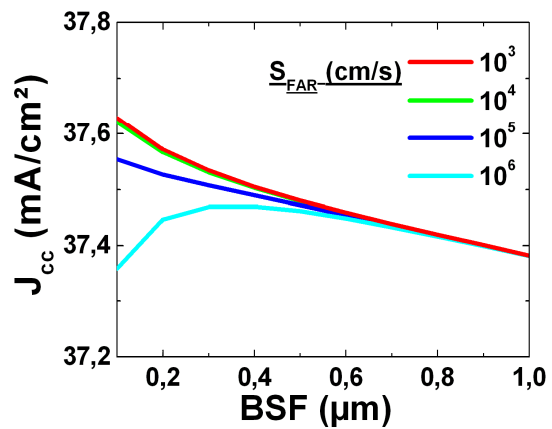


Figure 86 : Evolution du courant de court circuit en fonction de la profondeur du BSF phosphore pour différentes S_{FAR} .

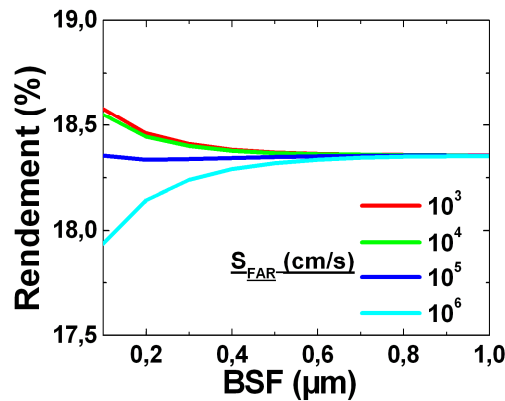


Figure 87 : Evolution du rendement de conversion en fonction de la profondeur du BSF phosphore pour différentes S_{FAR} .

Les trois graphes de caractéristiques des cellules V_{co} , J_{cc} et rendement de conversion en fonction de la profondeur de BSF présentent la même évolution, c'est-à-dire que pour des vitesses de recombinaisons en face arrière faibles, il est préférable d'avoir un BSF peu profond. Cependant les mêmes limitations pratiques que l'étude précédente sur l'influence de l'émetteur apparaissent, à savoir les problèmes de résistance série et les problèmes de prise de contact des métallisations.

Pour les vitesses de recombinaison en face arrière élevées, il est préférable d'avoir un BSF profond, de manière à repousser efficacement les porteurs de charge dans le volume pour éviter qu'ils ne se recombinent.

III.4.4 Passage sur silicium multicristallin

Les simulations effectuées jusqu'à présent considèrent une réflectivité mesurée sur des cellules photovoltaïques monocristallines. Les lingots présentés dans la partie précédente (III.1) sont cependant tous multicristallins. La texturation KOH n'est pas adaptée au silicium multicristallin comme cela a été montré chapitre II. La figure n°88 comparant la réflectivité mesurée sur une cellule monocristalline et une cellule multicristalline texturées au KOH montre que la réflectivité de la cellule multicristalline est plus élevée que celle de la cellule monocristalline. Ces différences de réflectivité auront alors pour effet de limiter les performances des cellules photovoltaïques (figures n°89 et 90). De plus les lingots portés à l'étude présentent des durées de vie des porteurs de charge diminuées par rapport aux plaquettes monocristallines, c'est pourquoi les simulations qui suivent présentent la comparaison des performances cellule pour différentes durées de vie de substrat.

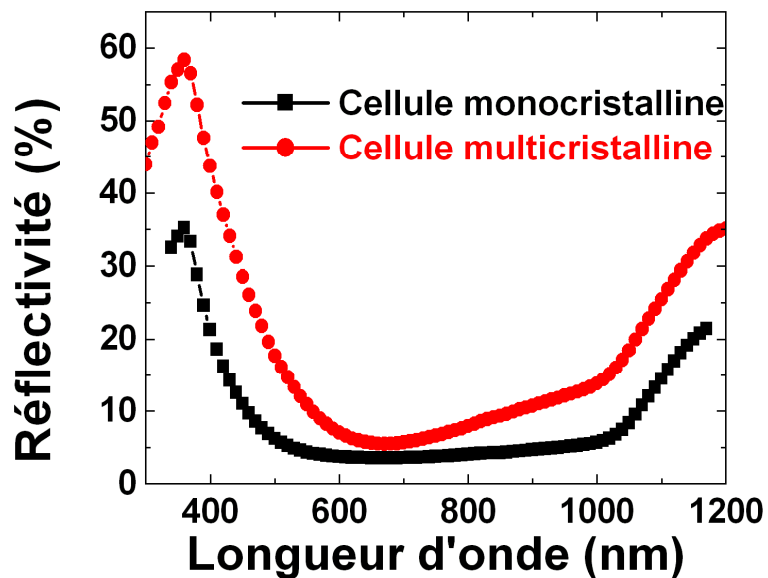


Figure 88 : Comparaison de deux graphes de réflectivité mesurés sur une cellule finie monocristalline et une cellule finie multicristalline.

Le courant de court-circuit se trouve diminué sur la cellule multicristalline, parce que moins de photons sont transmis dans la cellule et donc moins de porteurs sont photogénérés dans la cellule. La diminution du courant de court-circuit devient très marquée lorsque la durée de vie des porteurs de charge devient inférieure à $100 \mu s$ (figure n°89). Pour cette valeur de durée de vie, la longueur de diffusion devient alors proche de l'épaisseur du substrat ($L_D (100\mu s) = 350 \mu m$) et les porteurs de charge photogénérés loin de la face avant du dispositif vont se recombiner avant de rejoindre la jonction p-n.

Si on se réfère à la formule III.3 de la tension de circuit-ouvert, cette chute de courant de court-circuit engendre donc une chute similaire sur le V_{co} . Il est intéressant d'observer que pour la gamme de durées de vie mesurées sur les lingots *mc-Si EG-B-P (n)* et *SoG_M-Si (n)* ($< 100 \mu s$), la tension de circuit-ouvert se trouve fortement diminuée. Cette observation est cependant à modérer, puisque ces lingots présentent une gamme de dopage net de substrat élevée ($> 1.10^{16} cm^{-3}$) et la mobilité des porteurs de charge se trouve réduite sur ces lingots, ce qui a pour effet de modérer cette chute de tension de circuit-ouvert (cf. parties III.4.5, III.4.6).

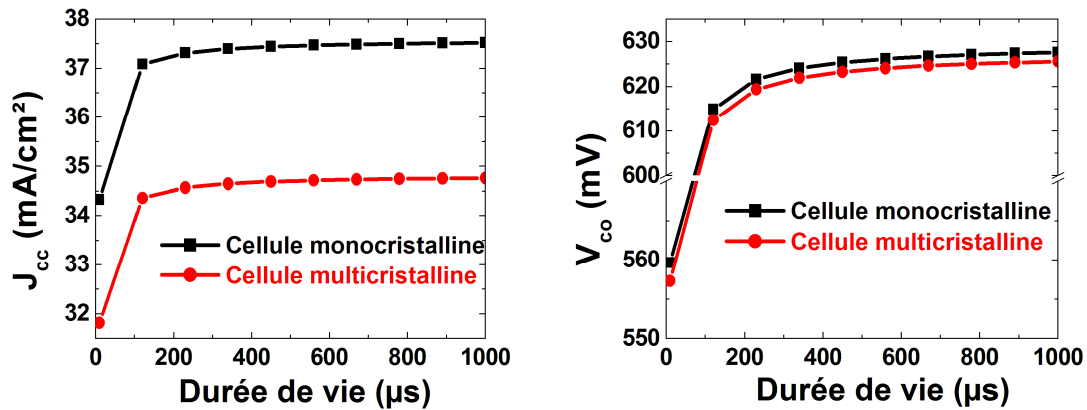


Figure 89 : Evolution du courant de court-circuit (gauche) et de la tension de circuit-ouvert (droite) en fonction de la durée de vie du substrat en considérant une réflectivité mesurée sur une cellule multicristalline et une cellule monocristalline.

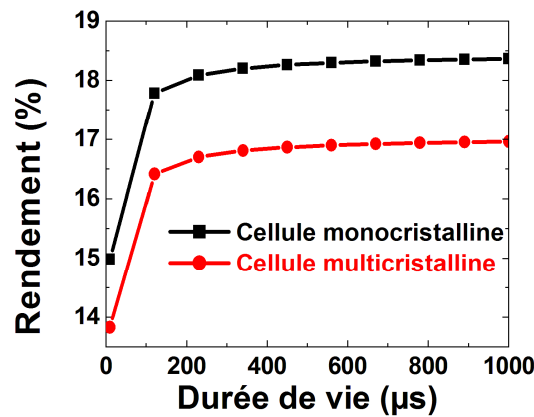


Figure 90 : Evolution du rendement de conversion en fonction de la durée de vie du substrat en considérant une réflectivité mesurée sur une cellule photovoltaïque monocristalline et une cellule photovoltaïque multicristalline.

Pour la suite de l'étude de simulation, c'est la réflectivité mesurée sur cellule multicristalline (figure n°88) qui a été considérée.

III.4.5 Influence du dopage et de la durée de vie du substrat

Les caractéristiques électriques des lingots présentés dans cette partie sont variées. Le lingot *mc-Si EG (n)* qui est la référence haute des lingots portés à l'étude présente les valeurs de dopage de substrat les plus faibles ($N_D < 1.10^{16} \text{ cm}^{-3}$) et des durées de vie des porteurs de charge supérieures à 100 μ s sur plus de 50% de sa hauteur. Les autres lingots présentent des

valeurs de dopage plus élevées ($n_0 > 1.10^{16} \text{ cm}^{-3}$) et les durées de vie des porteurs de charge sont réduites d'une décade par rapport au lingot *mc-Si EG (n)*.

Cette étude de simulation vise à mieux comprendre quels seront les paramètres de la cellule photovoltaïque qui seront affectés par ces variations de propriétés électriques des lingots présentés précédemment.

Pour cette étude de simulation, le profil de dopage de diffusion bore est celui représenté figure n°80, le profil de BSF présente une résistance carré de $20\Omega/\square$. Les vitesses de recombinaison de surface de la face avant et de la face arrière sont respectivement de 3.10^4 cm/s et 5.10^4 cm/s .

Les figures n° 91, 92 et 93 représentent l'évolution de la tension de circuit-ouvert, du courant de court-circuit et du rendement de conversion en fonction du dopage du substrat pour différentes valeurs de durée de vie des porteurs de charge.

En ce qui concerne l'évolution des courants de court-circuit, ceux-ci diminuent lorsque la durée de vie des porteurs de charge diminue. En effet, lorsque la durée de vie diminue, les porteurs de charge générés loin de la face avant de la structure vont être recombinés avant de rejoindre l'émetteur.

Pour les faibles valeurs de durée de vie, la tension de circuit-ouvert augmente jusqu'à une valeur de dopage de substrat $\sim 1.10^{17} \text{ cm}^{-3}$ et s'explique par l'augmentation de n_0 (dopage du substrat) dans la formule (III.6). Cette augmentation de la tension de circuit-ouvert est moins marquée lorsque la durée de vie du substrat augmente, parce que le terme $\Delta p_{\text{avant}} = \tau \cdot G$ devient prépondérant dans la formule (III.6). A partir d'un dopage de substrat d'environ $1.10^{17} \text{ cm}^{-3}$, la tension de circuit ouvert chute quelle que soit la valeur de durée de vie, parce que les recombinaisons Auger limitent le terme $\Delta p_{\text{avant}} = \tau \cdot G$ dans la formule (III.6) :

$$V = \frac{k_B T}{q} \ln \left(\frac{\Delta p_{\text{avant}} n_0}{n_i^2} \right) \quad (\text{III.6})$$

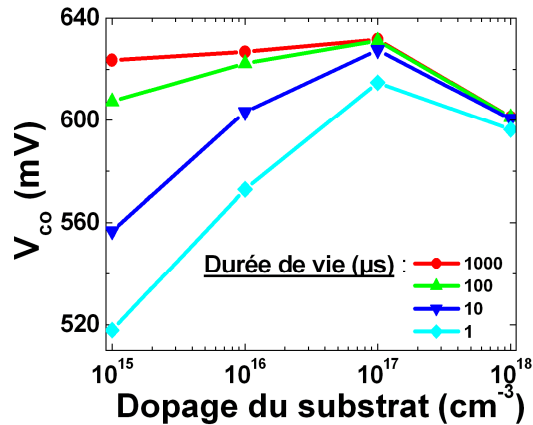


Figure 91 : Evolution de la tension de circuit ouvert en fonction de la variation de durée de vie du substrat.

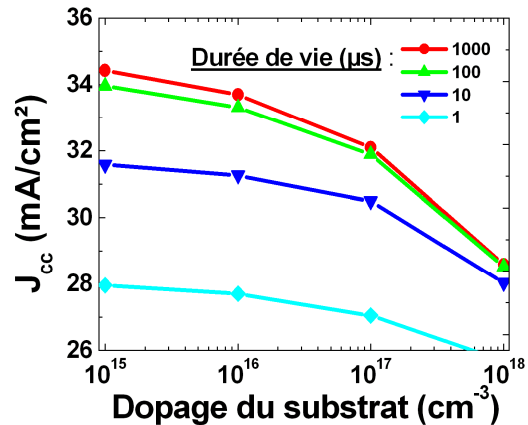


Figure 92 : Evolution du courant de court-circuit en fonction de la durée de vie du substrat.

La figure n° 93 représente l'évolution du rendement de conversion en fonction du dopage de substrat pour différentes valeurs de durée de vie. Pour les faibles valeurs de dopage de substrat et pour des durées de vie élevées, c'est le courant de court-circuit qui limite le rendement de conversion puisque le V_{co} ne présente pas une variation importante. Pour des durées de vie plus faibles, c'est le V_{co} qui limite le rendement de conversion.

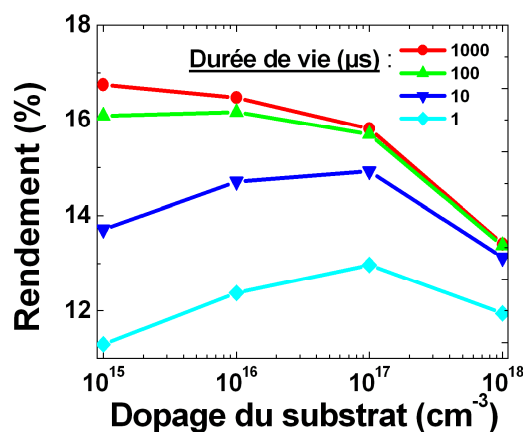


Figure 93 : Evolution du rendement de conversion en fonction de la durée de vie du substrat.

Lorsque le dopage de substrat passe $\sim 1.10^{17} \text{ cm}^{-3}$, c'est la diminution conjointe de la tension de circuit-ouvert et du courant de court-circuit qui entraîne la diminution du rendement de conversion.

A ce stade de l'étude de simulation, les premières informations concernant les performances cellule des différents lingots étudiés précédemment apparaissent. Les cellules

photovoltaïques seront réalisées sur les lingots *mc-Si EG (n)*, *mc-Si EG-B-P (n)* et *SoG_M-Si (n)*.

Le lingot *mc-Si EG (n)* présentera les performances les plus élevées puisqu'il présente des valeurs de dopage assez faibles ($1.10^{15} \text{ cm}^{-3} < N_D < 1.10^{16} \text{ cm}^{-3}$) et des durées de vie élevées ($\tau > 100\mu\text{s}$ sur plus de 50% du lingot). Les résultats cellule pourront cependant être limités en terme de V_{co} par rapport à des cellules réalisées sur silicium monocristallin ($\Delta V_{co} \sim -15 \text{ mV}$) présentant des durées de vie plus élevées (cf. figure n°91).

Les cellules photovoltaïques seront réalisées entre 20% et 80% de la hauteur des lingots *mc-Si EG-B-P (n)* et *SoG_M-Si (n)*. La gamme de dopage net du lingot *mc-Si EG-B-P (n)* sera alors comprise entre $\sim 1.10^{16} \text{ cm}^{-3}$ et $2.10^{17} \text{ cm}^{-3}$ et la gamme de dopage net du lingot *SoG_M-Si (n)* sera comprise entre $\sim 1.10^{16} \text{ cm}^{-3}$ et $\sim 5.10^{16} \text{ cm}^{-3}$. Les durées de vie mesurées sur ces deux lingots sont similaires ($\sim 10 - 60 \mu\text{s}$). Si on se réfère aux simulations effectuées, le courant de court-circuit pourra varier de l'ordre de 2 mA/cm^2 en fonction de la position de la plaquette dans le lingot *SoG_M-Si (n)* et de l'ordre de 3 mA/cm^2 pour le lingot *mc-Si EG-B-P (n)*.

La tension de circuit ouvert pourra varier de l'ordre de 20 mV en fonction de la position de la plaquette dans les lingots *mc-Si EG-B-P (n)* et *SoG_M-Si (n)* (figure n°91). Cependant, comme on pourra le voir dans la partie suivante (III.4.6), les effets de la compensation sur la mobilité des porteurs de charge peut conduire à une augmentation de la tension de circuit-ouvert et modérant alors sa variation le long des lingots.

En ce qui concerne les rendements de conversion, ceux-ci seront limités puisque les durées de vie initiales des deux lingots sont faibles par rapport au lingot *mc-Si EG (n)*.

III.4.6 Influence de la diminution de mobilité des porteurs de charge

La partie III.1.5, montrait une réduction de la mobilité des porteurs majoritaires de charge sur le lingot *mc-Si EG-B-P (n)* du fait de sa concentration importante en bore et en phosphore. Des études ont révélé que cette réduction de la mobilité des porteurs de charge est d'autant plus marquée que le degré de compensation augmente, i. e. les concentrations en bore et en phosphore sont proches.

Veirman *et al.* [12] ont mis en évidence une déviation de la mobilité des porteurs majoritaires avec les modèles classiques de mobilité lorsque le degré de compensation

augmente fortement. C'est typiquement le cas de la transition de type observé sur le matériau de silicium de type p purifié par voie métallurgique.

Lim *et al.* [22] ont également constaté une déviation au modèle de Klaassen [23, 24] de la mobilité des porteurs minoritaires et majoritaires lorsque le matériau est compensé. La réduction de mobilité des porteurs majoritaires et minoritaires se trouve en effet réduit de 25% à 60% par rapport à du silicium Cz de résistivité similaire. La réduction de la mobilité des porteurs de charge est d'autant plus marquée que la résistivité augmente, i.e. le degré de compensation augmente.

Cette réduction de la mobilité des porteurs de charge avec le degré de compensation n'a pas été clairement mise en évidence sur le lingot *mc-Si EG-B-P (n)* (cf. partie III.1.5). Ce lingot présente tout de même des mobilités d'électrons aux alentours de 400 cm²/V/s alors que dans le cas du silicium non compensé et faiblement dopé elles sont trois fois plus élevées. Cette étude de simulation vise à comprendre l'impact de la réduction de mobilités sur les performances des cellules photovoltaïques.

Les paramètres de simulation qui ont été fixés sont : - le profil de dopage de diffusion bore est celui représenté figure n°80, - le profil de BSF présente une résistance carré de 20Ω/□, - les vitesses de recombinaison de surface de la face avant et de la face arrière sont respectivement de 3.10⁴ cm/s et 5.10⁴ cm/s, le dopage de substrat a été fixé à 1.10¹⁶ cm⁻³ et la durée de vie du substrat a été fixée à 60μs.

La réduction combinée de la mobilité des porteurs de charge (minoritaires et majoritaires) a pour effet de diminuer le courant de court-circuit et d'augmenter la tension de circuit-ouvert (figures n° 94 et 95). La diminution de courant de court-circuit s'explique par le fait que les porteurs de charge sont recombinés dans le volume avant de rejoindre la structure de collecte. La diminution de la mobilité des porteurs de charge rend en effet difficile la progression des porteurs de charge dans le matériau.

Pour comprendre l'augmentation de la tension de circuit-ouvert avec la réduction de la mobilité des porteurs de charge, il faut se rappeler de la formule (III.6) :

$$V = \frac{k_B T}{q} \ln \left(\frac{\Delta p_{avant} n_0}{n_i^2} \right)$$

Δp_{avant} correspond à la concentration de porteurs de charge en excès aux abords de la jonction p-n. Dans l'étude, n_0 représente le dopage du substrat qui est fixe. Dans les simulations effectuées Δp_{avant} augmente puisque la réduction de mobilité engendre une

accumulation des porteurs de charge de part et d'autre de la jonction p-n. Cela a pour effet d'augmenter les valeurs de la tension de circuit-ouvert.

En ce qui concerne les facteurs de forme, ceux-ci vont aussi diminuer lorsque la mobilité des porteurs de charge diminue en provoquant une augmentation de la résistance série associée au volume.

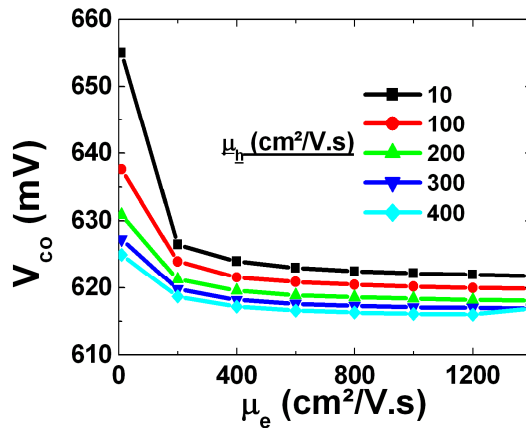


Figure 94 : Evolution de la tension de circuit ouvert en fonction de la variation de mobilité des porteurs de charge.

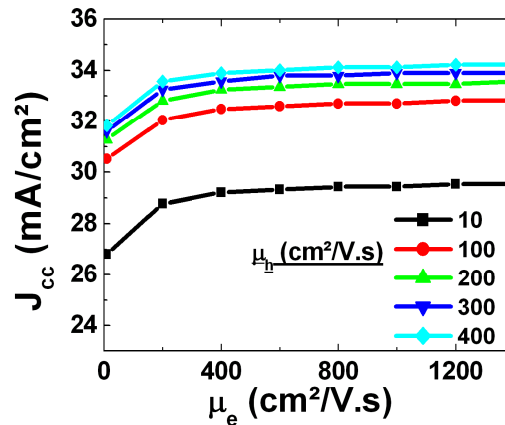


Figure 95 : Evolution du courant de court-circuit en fonction de la variation de mobilité des porteurs de charge.

L'évolution du rendement de conversion (figure n°96) est également affectée par la chute de mobilité des porteurs de charge. Pour de faibles valeurs de μ_e le rendement de conversion est principalement affecté par la chute du facteur de forme. Alors que pour de faibles valeurs de μ_h , c'est la chute de courant de court-circuit qui affecte le rendement de conversion.

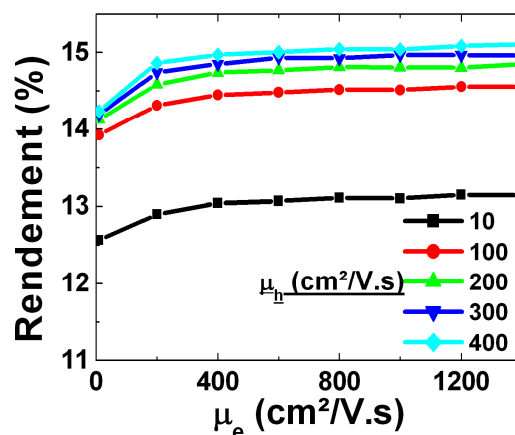


Figure 96 : Evolution du rendement de conversion en fonction de la variation de mobilité des porteurs de charge.

Sur le lingot *mc-Si EG-B-P (n)* des mobilités d'électrons (μ_e) de l'ordre de 400 cm²/V/s ont été mesurées. Celles-ci sont en bon accord avec le modèle d'Arora en prenant la somme des atomes dopants présents. En considérant que le modèle d'Arora est également valable pour les mobilités de trous (μ_h), celles-ci seront alors réduites à 200 cm²/V/s. Si on se réfère aux figures n°94, 95 et 96, cette réduction de mobilité des porteurs de charge engendre une légère augmentation sur la tension de circuit-ouvert ($\sim 3 - 4$ mV), une diminution du courant de court-circuit (~ 0.5 mA/cm²) et une diminution du rendement de conversion (0.2 – 0.3 %).

III.4.7 Influence des impuretés métalliques

Cette partie s'intéresse à deux impuretés particulières déjà rencontrées lors du chapitre I. Il s'agit du fer et du chrome qui avaient été identifiées comme potentiellement nuisibles au fonctionnement de la cellule photovoltaïque de par leur concentration importante dans le matériau. Ces deux impuretés sont présentes en position interstitielle (Fe_i et Cr_i) dans le silicium de type n. Leur influence sur la durée de vie des porteurs de charge a été vue dans le chapitre I.

Les paramètres de simulation qui ont été fixés sont : - le profil de dopage de diffusion bore est celui représenté figure n°80, - le profil de BSF présente une résistance carré de $20\Omega/\square$, - les vitesses de recombinaison de surface de la face avant et de la face arrière sont respectivement de 3.10^4 cm/s et 5.10^4 cm/s. Le dopage de substrat a été fixé à 1.10^{16} cm⁻³ et 1.10^{17} cm⁻³ correspondant à des hauteurs de ~ 10 % et ~ 60 % du lingot *mc-Si EG-B-P (n)* et englobe la gamme de dopage net du lingot *SoG_M-Si (n)*. Les mobilités correspondantes à ces hauteurs de lingot ont été déterminées avec le modèle d'Arora à partir de la somme de [B] et [P] déterminées avec la loi de Scheil pour ces hauteurs de lingot. Pour 1.10^{16} cm⁻³ (10 % hauteur) ; $\mu_e = 495$ cm²/V/s et $\mu_h = 240$ cm²/V/s. Pour 1.10^{17} cm⁻³ (60 % hauteur) ; $\mu_e = 405$ cm²/V/s et $\mu_h = 215$ cm²/V/s.

C'est la statistique SRH qui a été utilisée pour prendre en compte la virulence de Fe_i et Cr_i . Le pouvoir recombinant de ces deux espèces a été présenté dans le chapitre I.

Les figures n°97, 98 et 99 représentent l'influence du Cr_i et du Fe_i sur les performances cellule (J_{cc} , V_{co} et η) en fonction de leur concentration dans la plaquette. L'influence du chrome sur les performances cellule est bien plus prononcée que celle du fer. Le décrochement des courbes a lieu pour des concentrations en chrome de deux décades

inférieures au fer. Le chrome est en effet une espèce très virulente dans le silicium de type n. Une étude menée par Schmidt *et al.* [25], comparant la sensibilité au fer et au chrome du silicium de type n et du silicium de type p avait montré que la chute de rendement est plus prononcée sur silicium de type n que pour le silicium de type p à concentrations en chrome équivalentes. Malgré une étude contradictoire menée par Martinuzzi *et al.* [26] montrant que cette impureté est plutôt bien tolérée dans le silicium de type n, il faudra cependant être prudent sur les concentrations en chrome présentes dans le matériau.

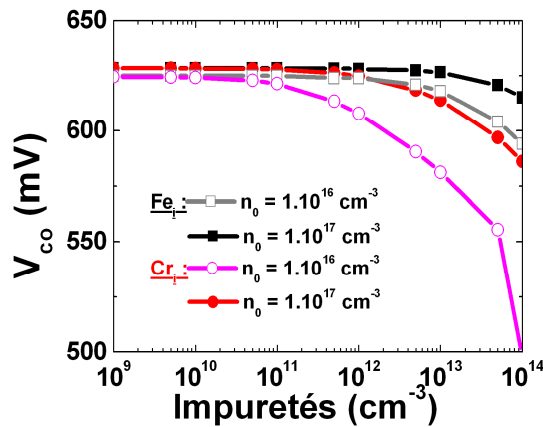


Figure 97 : Evolution de la tension de circuit ouvert en fonction de la concentration en impuretés.

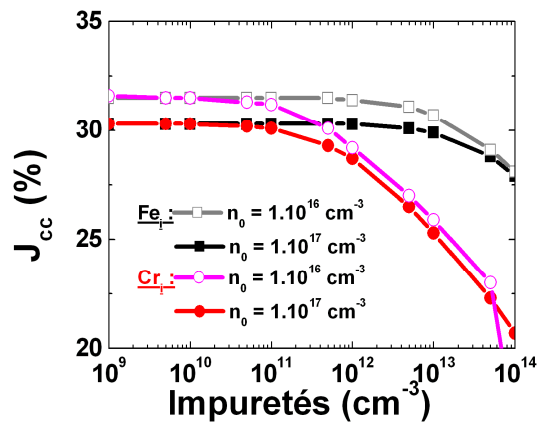


Figure 98 : Evolution du courant de court circuit en fonction de la concentration en impuretés.

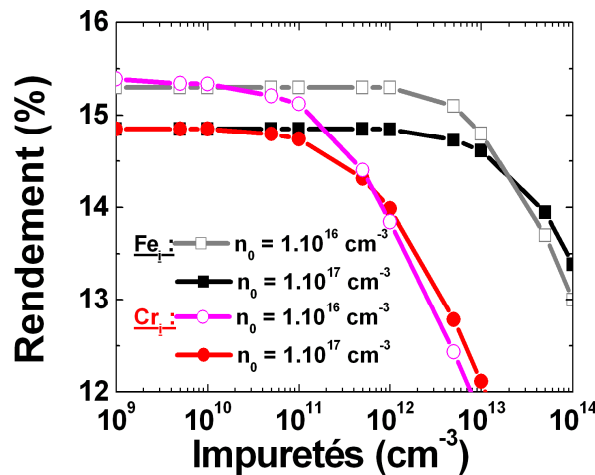


Figure 99 : Evolution du rendement de conversion en fonction de la concentration en Cr et Fe.

Les analyses chimiques effectuées sur la charge du lingot $SoG_M-Si(n)$ avant cristallisation ont révélé des concentrations en fer de 7.9 ppmw. En appliquant la loi de Scheil à cette impureté, la concentration en fer total est inférieure à $1.10^{13} \text{ cm}^{-3}$ sur plus de 90 % du lingot. Il a été vu précédemment (partie III.1.7) que la concentration en fer interstitielle est

réduite par rapport à la concentration en fer total et en se référant aux figures précédentes, de telles concentrations en fer n'affecteront pas les performances des cellules photovoltaïques.

Dans le cas du chrome, sa concentration est inférieure à 0.0003 ppmw sur le lingot $SoG_M-Si(n)$, ce qui correspond à $7.5 \cdot 10^{12} \text{ cm}^{-3}$. Pour de telles concentrations en chrome, les performances cellules peuvent être fortement diminuées. Cependant : - cette concentration en chrome mesurée correspond à la limite de détection de l'ICP-MS, - comme dans le cas du fer, la concentration en chrome interstitiel est inférieure à la concentration en chrome total. De plus les résultats cellule qui seront présentés dans le chapitre IV sont en bon accord avec les valeurs de courant de court-circuit et de tension de circuit-ouvert présentées figures n°97 et 98 pour des concentrations en chrome interstitiel inférieures à $1 \cdot 10^{11} \text{ cm}^{-3}$, concentration pour laquelle le chrome n'influe pas sur le comportement des cellules PV.

III.5 Conclusion de la partie III.4

C'est grâce à l'étude progressive des différents points qui peuvent affecter les performances des cellules réalisées sur le lingot $SoG_M-Si(n)$ qu'il a été possible de déterminer quel est son potentiel maximal (tableau n°9).

Les cellules photovoltaïques sont réalisées sur du silicium multicristallin en effectuant une texturation KOH. La différence de réflectivité par rapport à une cellule monocristalline diminue alors le courant de court-circuit de plus de 2.5 mA/cm^2 et le rendement de conversion de 1.5%. Cela constitue une première limitation à l'obtention de rendements de conversion élevés sur silicium multicristallin.

La deuxième limitation du matériau $SoG_M-Si(n)$ se situe au niveau des forts niveaux de dopage net ($1 \cdot 10^{16} \text{ cm}^{-3} < n_0 < 5 \cdot 10^{16} \text{ cm}^{-3}$) et des faibles durées de vie des porteurs de charge ($10 \text{ } \mu\text{s} < \tau_{\text{eff}} < 60 \text{ } \mu\text{s}$). Le courant de court-circuit se trouve encore diminué de $\sim 1 \text{ mA/cm}^2$ et le rendement de conversion de $\sim 1 \%$.

Les fortes concentrations d'atomes dopants engendrant une chute de la mobilité des porteurs de charge affectent également les performances de la cellule. Le rendement de conversion se voit diminué de $\sim 0.25\%$.

Si les performances cellules ne semblent pas affectées par les deux impuretés métalliques considérées les plus nocives dans le silicium multicristallin : fer et chrome, il faudra cependant être prudent quant à leur concentration dans le matériau $SoG_M-Si(n)$.

Tableau 9 : Rendements de conversion escomptés sur chaque lingot en considérant les caractéristiques électriques mesurées et en considérant des facteurs de forme de 78 %.

Nom Lingot	η min (%)	η max (%)
<i>mc-Si EG (n)</i>	~16.1	~16.5
<i>mc-Si EG-P (n)</i>	~14.9	~15.0
<i>mc-Si EG-B-P (n)</i>	~14.0	~15.0
<i>SoG_M-Si (n)</i>	~14.3	~15.0

III.6 Perspectives

A l'issue de ce chapitre, il a été montré que le matériau *SoG_M-Si (n)* est limité par deux paramètres : - le caractère multicristallin du lingot – la forte concentration en atomes dopants présents dans la charge.

La forte concentration en atomes dopants présents dans la charge à cristalliser a pour effet de limiter la résistivité à de faibles valeurs le long du lingot. De plus la forte teneur en atomes dopants limite la durée de vie le long du lingot *SoG_M-Si (n)*.

Utilisation d'une charge de silicium plus purifiée

La figure n°100 représente l'évolution de la résistivité et de la durée de vie pour un lingot « théorique » cristallisé à partir d'une charge de silicium contenant [B] = 0.5 ppmw et [P] = 3.2 ppmw dont l'évolution des concentrations en bore et en phosphore suit la loi de Scheil. Les durées de vie ont été déterminées à partir des recombinaisons SRH induites par le phosphore et sont supérieures au lingot *SoG_M-Si (n)* sur plus de 80 % du lingot. La gamme de résistivité varie de plus de 15 Ω .cm à 0.1 Ω .cm sur 90 % du lingot.

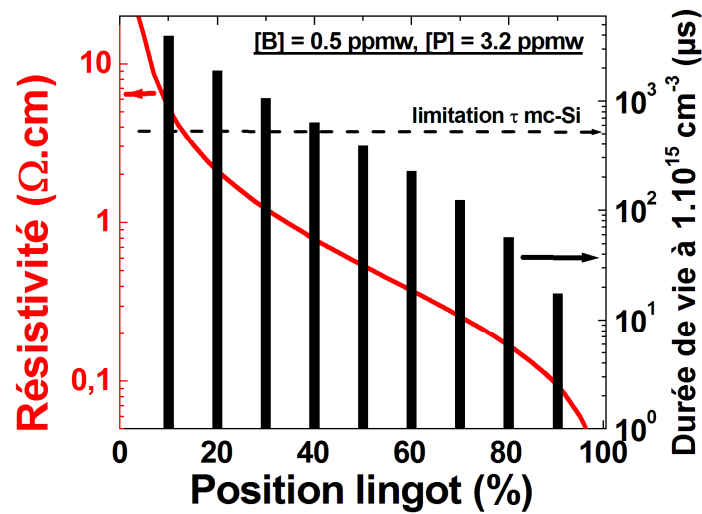


Figure 100 : Evolution de la résistivité et de la durée de vie des porteurs de charge (déterminée à partir des recombinaisons SRH limitées par le phosphore) pour un lingot théorique cristallisé à partir d'une charge de silicium avec $[B] = 0.5 \text{ ppmw}$ et $[P] = 3.2 \text{ ppmw}$.

Avec de telles concentrations en atomes dopants, la mobilité des porteurs majoritaires de charge se trouve augmentée par rapport au lingot $SoG_M-Si(n)$ comme l'illustre la figure n°101.

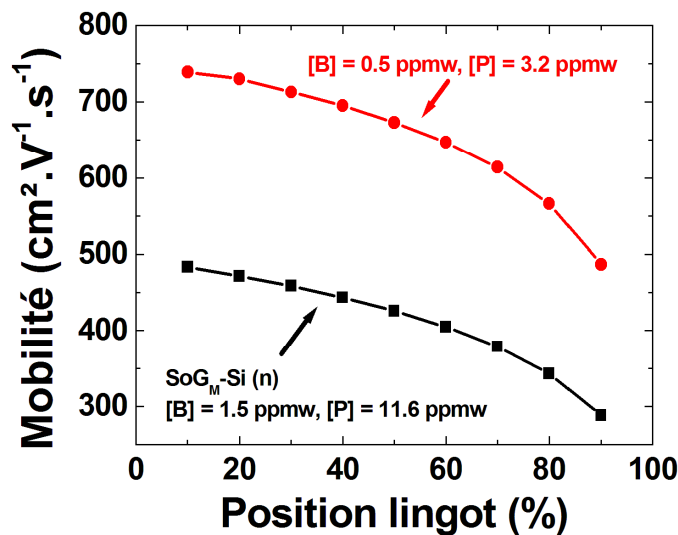


Figure 101 : Evolution de la mobilité des porteurs majoritaires de charge le long de deux lingots présentant des concentrations différentes en bore et en phosphore dans la charge à cristalliser.

Le potentiel en termes de courant de court-circuit et en rendement de conversion du lingot $SoG_M-Si(n)$ et du lingot « théorique » cristallisé à partir d'une charge de silicium plus purifiée est représenté figure n° 102 (les simulations prennent en compte les caractéristiques

des lingots présentés figures n°100 et 101). La texturation monocristalline correspond à un lingot qui serait cristallisé par voie Cz ou FZ. La cristallisation monocristalline n'est en effet pas incompatible avec une charge de silicium purifiée par voie métallurgique.

L'augmentation du courant de court-circuit résultant de l'utilisation d'une charge de silicium plus purifiée permettrait alors d'augmenter le rendement de conversion de l'ordre de 1% absolu par rapport au lingot $SoG_M-Si(n)$ à structures cristallines similaires. Cette augmentation pourrait avoisiner les 2.5 % absolu par rapport au lingot $SoG_M-Si(n)$ présentant un caractère multicristallin si la charge de silicium purifiée venait à être cristallisée en lingot monocristallin.

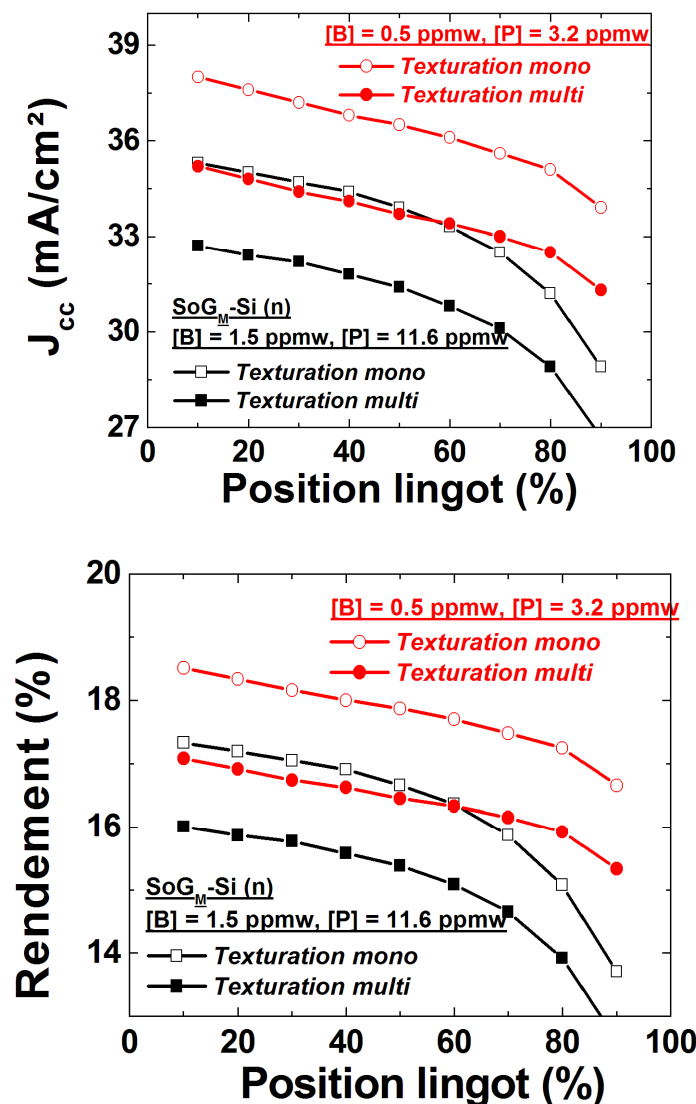


Figure 102 : Evolution du courant de court-circuit (haut) et du rendement de conversion (bas) simulés en fonction de la position des lingots $SoG_M-Si(n)$ et d'une charge purifiée comportant différents types de texturations de surface.

Bibliographie du Chapitre III

- [1] N. D. Arora, J. R. Hauser, and D. J. Roulston, IEEE 29, 292 (1982).
- [2] A. Istratov, T. Buonassisi, R. J. McDonald, A. R. Smith, R. Schindler, J. A. Rand, J. P. Kalejs and, J. Appl. Phys. 94, 6552 (2003).
- [3] T. Buonassisi, A.A. Istratov, M.D. Pickett, J.-P. Rakotoniaina, O. Breitenstein, M.A. Marcus, S.M. Heald, E.R. Weber, "Transition metals in photovoltaic-grade ingot-cast multicrystalline silicon: Assessing the role of impurities in silicon nitride crucible lining material". Journal of Crystal Growth 287 (2006) 402–407.
- [4] Tine Uberg Nærland, Lars Arnberg, and Arve Holt, "Origin of the Low Carrier Lifetime Edge Zone in Multicrystalline PV Silicon". Prog. Photovolt: Res. Appl. 2009; 17:289–296.
- [5] N. Enjalbert, R. A. Sinton, "Quasi-steady-state lifetime measurements on blocks: Prediction of cell efficiency". 31st IEEE Photovoltaic Specialists Conference - 2005; Lake Buena Vista.
- [6] A. Cuevas, S. Riepe, M. J. Kerr, D. H. Macdonald, G. Coletti, and F. Ferrazza. "N-type multicrystalline silicon: A stable, high lifetime material". WCPEC, Osaka, May 2003.
- [7] Jan Schmidt. Présentation au Workshop npv. Konstanz. Mai 2011.
- [8] W. Shockley and W. T. Read, Phys. Rev. 87, 835 (1952).
- [9] S. Dubois et al., CrystalClear Workshop on Solar Grade Silicon Feedstocks Specifications, Amsterdam, Netherland, 13-14 November 2008, unpublished.
- [10] S. Dubois, N. Enjalbert, and J. P. Garandet, "Effects of the compensation level on the carrier lifetime of crystalline silicon". APPLIED PHYSICS LETTERS **93**, 032114 (2008).
- [11] Ohta E., Sakata M., "Temperature dependance of Hall factor in low-compensated n-type silicon." Jpn J. Appl. Phys. 1978; 17: 1795-804.
- [12] J. Veirman, S. Dubois, N. Enjalbert, J.P. Garandet, D.R. Heslinga, M. Lemiti. Solid-State Electronics 54 (2010) 671–674
- [13] T. Schutz-Kuchly, Y. Veschetti, V. Sanzone, and O. Palais, "Towards specifications of n-type silicon purified via the metallurgical route", Energy Procedia 8 (2011) 35–40.
- [14] J. Veirman, S. Dubois, N. Enjalbert, J-P. Garandet, M. Lemiti, "ISO-CARRIER DENSITY COMPARISON OF COMPENSATION EFFECTS ON HIGHLY DOPED SOLARGRADE SILICON SOLAR CELLS", Proceedings of the 25th PVSEC European Conference, Valencia, 2010.
- [15] D. Macdonald, A. Kinomura, L. J. Geerligs and A. Cuevas. Interstitial and precipitated iron content of photovoltaic-grade cast multicrystalline silicon. Proceedings of the 4th International Symposium on Advanced Science and Technology of Silicon Materials, Kona, Hawaii, pp. 390-395 (2004).
- [16] P. Rosenits, T. Roth, S. W. Glunz, and S. Beljakowa. Appl. Phys. Lett. 91, 122109 (2007).
- [17] Rodot, M.; Bourée, J. E.; Mesli, A.; Revel, G.; Kishore, R.; Pizzini, S.. Al-related recombination center in polycrystalline Si. Journal of Applied Physics, Volume 62, Issue 6, September 15, 1987, pp.2556-2558.
- [18] Y. Veschetti, T. Schutz-Kuchly, S. Manuel, S. Gall, D. Heslinga. "High efficiency solar cells by optimization of front surface passivation on n-type rear Al alloyed emitter structure". 25th European Photovoltaic Solar Conference and Exhibition. September 2010, Valencia, Spain.
- [19] T. Schutz-Kuchly, Y. Veschetti, V. Sanzone, and O. Palais, "Towards specifications of n-type silicon purified via the metallurgical route", presentation orale à la 1st SiliconPV, Freiburg, 2011.
- [20] A. Cuevas, M. Stuckings, J. Lau, and M. Petravic, "The recombination velocity of boron diffused silicon surfaces", Proc. 14th European Photovoltaic Solar Energy Conference, 1997, Barcelona, Spain.
- [21] M. Cid, and N. Stem, Material Research, Vol. 5, No. 4, 427 – 432, 2002.
- [22] B. Lim, F. Rougieux, D. Macdonald, K. Bothe, and J. Schmidt. "Generation and annihilation of boron–oxygen-related recombination centers in compensated p- and n-type silicon". J. Appl. Phys. **108**, 103722 (2010).
- [23] D. B. M. Klaassen, Solid-State Electron. **35**, 953 (1992).
- [24] D. B. M. Klaassen, Solid-State Electron. **35**, 961 (1992).
- [25] J. Schmidt, K. Bothe, R. Bock, C. Schmiga, R. Krain, R. Brendel, "N-type silicon – The better material choice for industrial high-efficiency solar cells?", 22nd PVSEC European Conference, Milan, 2007.
- [26] S. Martinuzzi, F. Warchol, S. Dubois, and N. Enjalbert. Influence of chromium on minority carrier properties in intentionally contaminated n-type mc-Si wafers. Materials Science and Engineering B 159-160 (2009) 253-255.

Chapitre IV : Réalisation de cellules photovoltaïques sur silicium de type n purifié par voie métallurgique

L'analyse des propriétés électriques du silicium de type n purifié par voie métallurgique n'est généralement pas suffisante pour conclure sur son potentiel d'application aux cellules photovoltaïques. Il en est de même pour les études de simulation effectuées. En effet, certaines étapes du procédé de fabrication des cellules ont des influences marquées sur les propriétés électriques du matériau et donc sur le rendement de conversion final. Le procédé de fabrication comprend notamment les étapes de diffusion haute température de bore et de phosphore ainsi que la passivation par SiO_2 thermique.

Tout d'abord seront présentés le développement et l'optimisation du procédé de fabrication de cellules sur silicium monocristallin de type n. Ce procédé sera ensuite appliqué et adapté au silicium multicristallin provenant des lingots dont les caractéristiques électriques et physico-chimiques ont été décrites dans le chapitre précédent.

Dans un second temps sera abordée la problématique du court-circuit observé sur les cellules PV lors de l'application du procédé de fabrication sur silicium multicristallin.

Enfin, la réalisation de cellules photovoltaïques sur les lingots *mc-Si EG-B-P (n)* et *SoG_M-Si (n)* permettront d'associer les spécifications données du matériau à un potentiel de rendement du lingot *SoG_M-Si (n)*.

IV.1 Réalisation de cellules photovoltaïques

IV.1.1 Résultats sur silicium monocristallin de type n

L'architecture de cellule est donnée chapitre II. Le procédé de fabrication a été décrit au chapitre III. Le procédé de fabrication comprend : une texturation KOH, une diffusion gazeuse BCl_3 en face avant ($\sim 75 \Omega/\square$: formation de l'émetteur), une diffusion gazeuse POCl_3 ($\sim 45 \Omega/\square$: formation du Back Surface Field), une croissance de 10 nm de SiO_2 thermique, un dépôt de SiN:H par PECVD en face avant (couche anti reflet) et en face arrière, une sérigraphie de pâte Ag/Al en face avant et une sérigraphie de pâte Ag en face arrière et enfin un recuit infra-rouge pour une prise de contact des métallisations.

Avant de réaliser des cellules PV sur silicium purifié par voie métallurgique, les efforts se sont d'abord concentrés sur l'optimisation de l'architecture de cellule sur silicium monocristallin de type n.

IV.1.1.1 Réalisation de l'émetteur bore [1]

C'est la diffusion gazeuse à haute température de BCl_3 qui est utilisée pour la formation de l'émetteur bore. Cette étape est essentielle dans le procédé de fabrication de cellules photovoltaïques puisqu'elle permet de former la jonction p-n du dispositif. De nombreuses autres techniques de diffusion existent comme la diffusion gazeuse BBr_3 [2], le dépôt d'une source dopante liquide (spin-on) suivi d'un recuit à haute température [3] ou encore un dépôt PECVD de BSG (Boron Silicon Glass) suivi d'un recuit à haute température [4].

La technique de diffusion utilisant le BCl_3 comme précurseur gazeux n'est actuellement pas utilisée au niveau industriel pour réaliser des cellules photovoltaïques sur silicium de type n. L'optimisation de la recette de diffusion bore à 925°C a alors permis d'obtenir des résistances carré de l'ordre de $80 \Omega/\square$ avec une uniformité de 2.5 % (figure n°103).

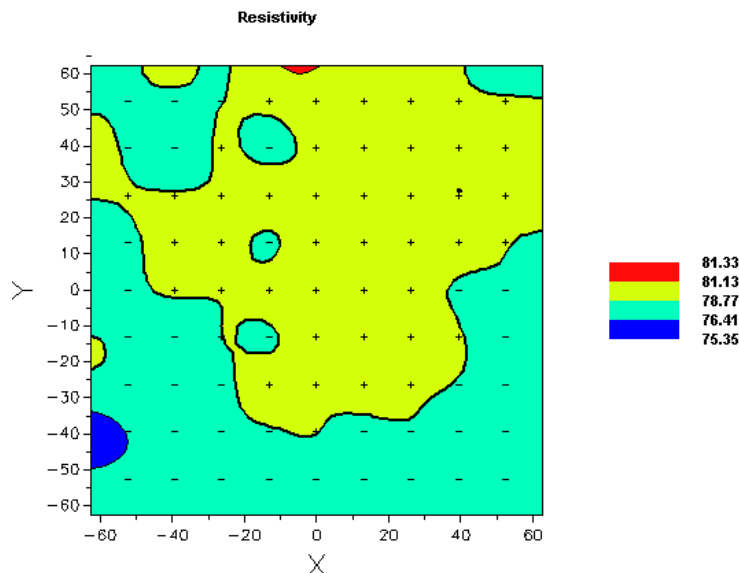


Figure 103 : Cartographie de résistance carré d'une plaquette 125 psq diffusée BCl_3 (81 points de mesure).
L'uniformité est de 2.5% [1].

IV.1.1.2 Passivation de l'émetteur bore

La qualité médiocre induite par la passivation SiN sur un émetteur bore a été discutée chapitre II. La seconde étape d'optimisation du procédé de fabrication de cellules sur silicium monocristallin a donc consisté à réaliser des cellules avec deux couches de passivation différentes :

- Passivation de l'émetteur bore par SiN.
- Passivation de l'émetteur bore par SiO₂ thermique / SiN.

Les résultats I(V) présentés tableau n°10 montrent que le SiO₂ thermique / SiN conduit à une meilleure passivation de l'émetteur bore puisque le V_{co} a augmenté de 23mV par rapport au SiN standard. Ces résultats corroborent les tests de passivation de l'émetteur bore qui avaient été réalisés par Petres *et al.* [5]. Cette amélioration de la qualité de passivation de l'émetteur bore est également confirmée par les mesures de rendement quantique interne (RQI) présentées figure n°104. En effet, le RQI augmente de plus de 75% aux faibles longueurs d'onde. Les vitesses de recombinaisons en face avant sont de l'ordre de 3.10^4 cm/s pour la couche de passivation SiO₂ thermique / SiN (cf. II.4.7).

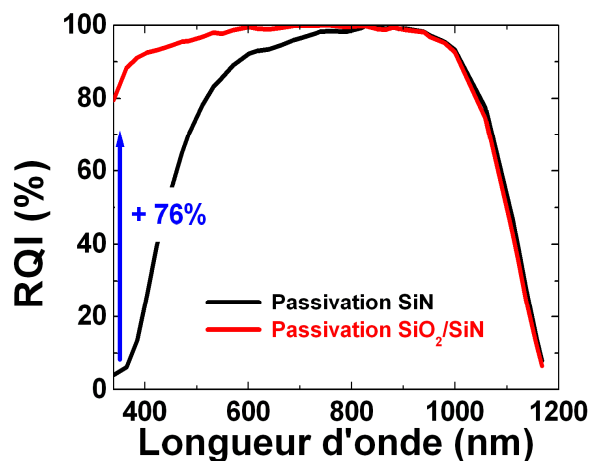


Figure 104 : Allure des RQI de deux cellules PV FZ ($\rho = 5.0 \Omega.cm$, 125 psq) présentant une couche de passivation SiN (noir) et une couche de passivation SiO₂ thermique / SiN (rouge) en face avant.

Tableau 10 : Résultats I(V) des deux cellules PV présentées figure n°104.

Passivation	V_{co} (mV)	J_{cc} (mA/cm ²)	FF (%)	η (%)
<i>SiN standard</i>	604.0	31.5	77.0	14.6
<i>SiO₂ thermique / SiN</i>	627.0	35.2	77.0	17.0

La figure n°105 présente l'évolution du profil de diffusion bore au cours du procédé de fabrication. L'étape d'oxydation thermique conduit à une redistribution des atomes de bore dans le volume et les atomes de bore présents en grande concentration dans les premiers nanomètres du silicium vont migrer dans l'oxyde, ce qui a pour effet de diminuer la concentration de bore en surface. Cela s'explique par un coefficient de ségrégation à l'équilibre ($m = \text{concentration à l'équilibre de l'impureté dans le silicium} / \text{concentration à l'équilibre de l'impureté dans l'oxyde}$) du bore à l'interface Si/SiO₂ $m_{\text{bore}} = 0.3$, signifiant que les atomes de bore ont tendance à quitter le silicium pour rejoindre l'oxyde. Ce phénomène se traduit par une augmentation non négligeable de la résistance carré de l'émetteur, d'une modification du profil de dopage et d'une déplétion de surface.

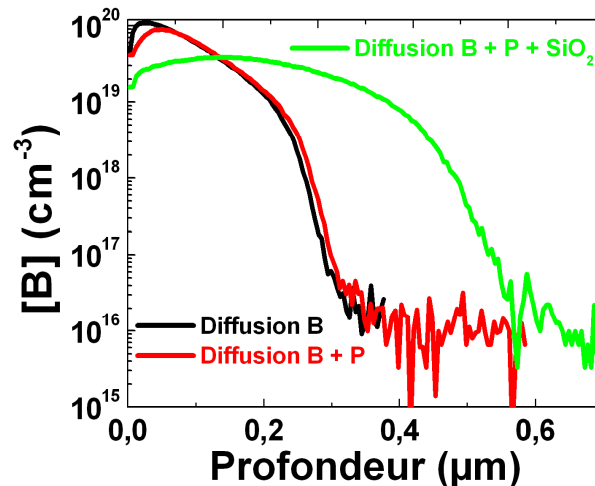


Figure 105 : Evolution du profil de l'émetteur bore après diffusion de phosphore et après diffusion de phosphore et étape d'oxydation thermique.

L'amélioration de la qualité de passivation induite par le SiO₂ thermique a donc été étudiée sur du silicium de type n purifié par voie métallurgique (partie IV.1.4).

Il est important de préciser que lors de la réalisation de cellules photovoltaïques sur silicium de type n purifié par voie métallurgique, les rendements de conversion sur silicium monocristallin de type n étaient de 18.4 % [1].

IV.1.2 Application du procédé de fabrication au lingot *mc-Si EG (n)*

Des cellules PV (148.6 cm^2) ont été élaborées sur le lingot *mc-Si EG (n)* présenté dans le chapitre III. Les plaquettes ont été sélectionnées à différentes hauteurs du lingot (10%, 45%, 60%, 85%). La figure n°106 représente l'évolution du rendement de conversion en fonction de la position de la plaquette dans le lingot. Celui-ci varie de 15.1 % à 15.7 % en fonction de la position dans le lingot. Ce sont les plaquettes issues des positions basses du lingot qui présentent les performances cellule les plus élevées. A titre de comparaison, l'industriel Q-Cells vend des cellules présentant des rendements de conversion de 17.0% sur cellules multicristallines EG-Si de type p de 156 cm^2 avec la texturation KOH.

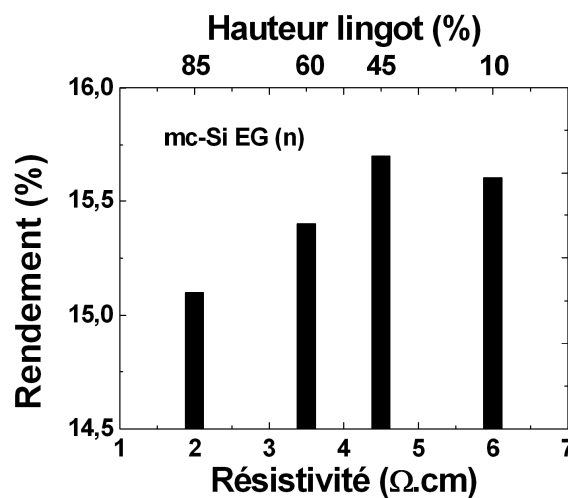


Figure 106 : Evolution du rendement de conversion en fonction de la position du lingot *mc-Si EG (n)*.

Les valeurs de tension de circuit-ouvert et de courant de court-circuit présentées dans le tableau n°11 sont en bon accord avec les valeurs obtenues dans la partie de simulation du chapitre III pour les valeurs de résistivité et de durée de vie mesurées sur les parties hautes du lingot. La plaquette issue de 10 % de la hauteur du lingot présente un désaccord en termes de courant de court-circuit. Celui-ci devrait être diminué pour une valeur de durée de vie initiale de $43 \mu\text{s}$. La longueur de diffusion mesurée est par ailleurs supérieure à celle de la plaquette à 45% de la hauteur du lingot (présentant une durée de vie initiale de $420 \mu\text{s}$). La qualité volumique des plaquettes pour ces positions de lingot est donc améliorée avec le procédé de fabrication de cellules. Il a été vu dans le chapitre III que cette position de lingot présente des durées de vie réduites parce qu'elle est contaminée par des impuretés provenant du creuset de cristallisation. Le désaccord entre la durée de vie initiale et le résultat cellule pour cette plaquette indique que l'effet getter développé lors du procédé de fabrication est suffisant pour

neutraliser l’effet des impuretés provenant du creuset de cristallisation. Cela indique par ailleurs que la diffusion bore n’est pas un problème pour élaborer des cellules PV performantes sur mc-Si. La cartographie LBIC d’une cellule réalisée sur une plaquette à 45% de la hauteur du lingot présentée figure n°107 permet d’appuyer cette remarque. Les zones encadrées correspondent aux zones qui présentent des durées de vie initiales faibles puisque en contact avec le creuset de cristallisation. Ces zones dégradées n’apparaissent plus sur la cartographie de longueur de diffusion de la cellule réalisée.

Tableau 11 : Paramètres I(V) pour les meilleures cellules PV réalisées sur le lingot *mc-Si EG (n)*

<i>mc-Si EG (n)</i>	τ_{ini} (μs)	ρ (Ω.cm)	V_{co} (mV)	J_{cc} (mA/cm²)	FF (%)	η (%)	L_d (μm)
$h_{lingot} = 10\%$	43	6.0	602.0	34.5	75.1	15.6	620
$h_{lingot} = 45\%$	420	4.5	604.0	34.3	75.6	15.7	540
$h_{lingot} = 85\%$	50	2.0	599.0	33.3	75.6	15.1	420

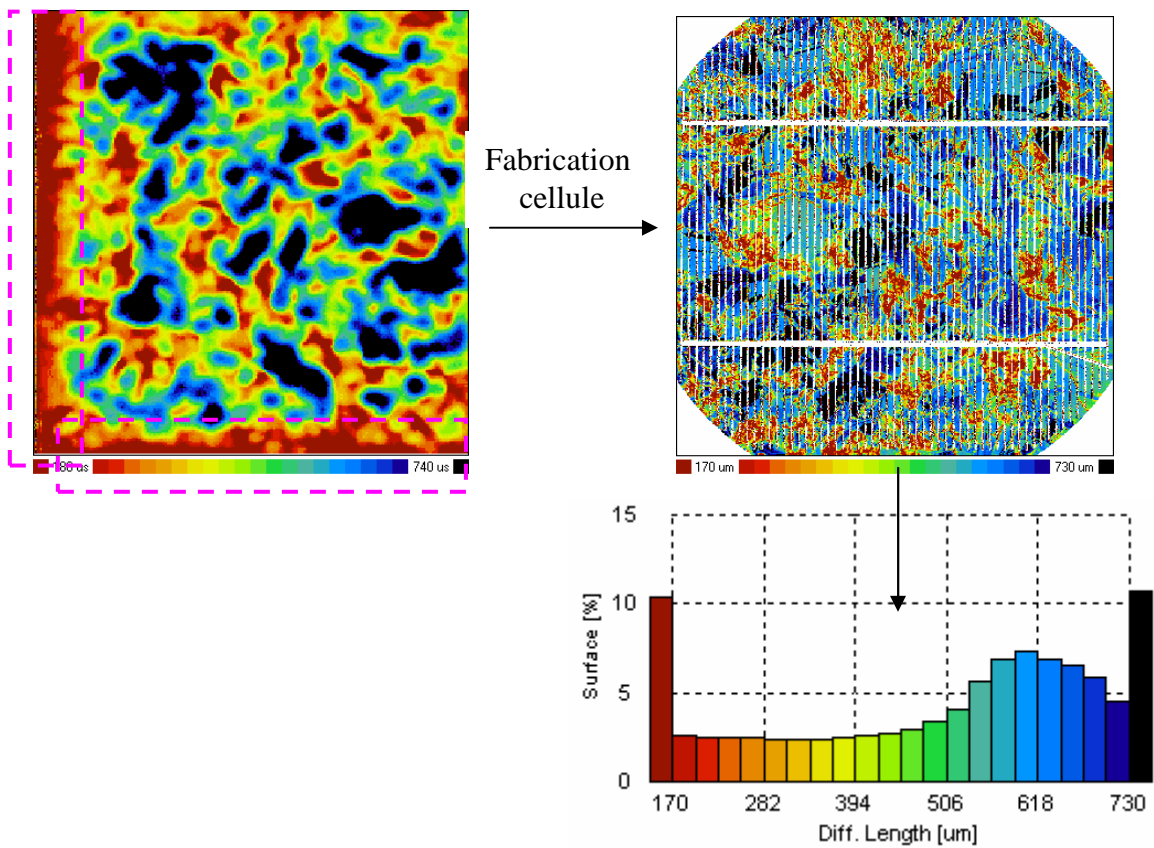


Figure 107 : Cartographies de durée de vie et LBIC d’une plaquette et d’une cellule réalisées à 45% ($\rho_{initiale} = 4.5 \Omega.cm$, $\tau_{initiale} = 290 \mu s$, $125 psq$) de la hauteur du lingot *mc-Si EG (n)*. La zone encadrée en pointillés sur la plaquette est la zone en contact avec le creuset de cristallisation et qui présentait des durées de vie initiales faibles. L’histogramme représente la distribution de longueurs de diffusion qui est centrée sur 610 μm.

L'amélioration continue du procédé de fabrication sur silicium monocristallin (diffusion bore, pâtes de sérigraphie) a permis d'obtenir un rendement de conversion de 16.2% (caractéristiques I(V) présentées tableau n°12) sur une plaquette de 45% de la hauteur du lingot *mc-Si EG (n)*. Il est important de souligner les faibles valeurs de FF obtenues par rapport à celles obtenues sur silicium monocristallin. En effet, l'application du procédé de fabrication sur silicium multicristallin conduit à des courts-circuits de la structure. Ces courts-circuits sont cependant moins prononcés sur les cellules fabriquées sur le lingot *SoG_M-Si (n)*. Comme le montre la figure n°108, le FF atteint un optimum pour des conditions de recuit restreintes ($\pm 5^\circ\text{C}$). L'optimum de FF sur silicium monocristallin est atteint pour une gamme de recuits plus large ($\pm 20^\circ\text{C}$). Sur la figure n°108, on constate que pour la température de recuit optimale, la résistance série (parallèle) est suffisamment élevée (faible) pour limiter le FF (cf. chapitre II). Ces limitations de FF sont également observables sur silicium multicristallin de type p comportant un BSF (Back Surface Field) réalisé par diffusion gazeuse de bore. Il est à noter qu'avec l'apparition de ces courts-circuits, les valeurs de courant de fuite dans l'émetteur augmentent de deux décades (5.10^{-5}mA/cm^2 - 5.10^{-3}mA/cm^2). A titre de comparaison, une cellule monocristalline ayant un facteur de forme de 78% présente une résistance de court-circuit de $\sim 15000\ \Omega.\text{cm}^2$ et un courant de fuite dans l'émetteur de 5.10^{-5}mA/cm^2 .

La partie qui suit essaie d'apporter une réponse à cette problématique de court-circuit sur mc-Si.

Tableau 12 : Résultats I(V) de la meilleure cellule réalisée sur le lingot *mc-Si EG (n)*.

<i>mc-Si EG (n)</i>	V_{co} (mV)	J_{cc} (mA/cm ²)	FF (%)	η (%)
$h_{\text{lingot}} = 45\%$	611.0	35.3	75.0	16.2

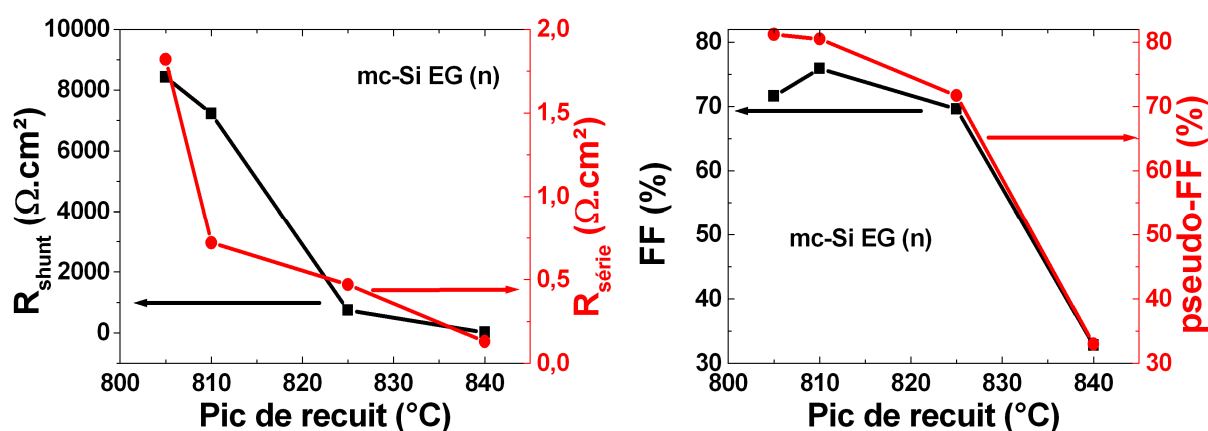


Figure 108 : Evolution du FF et du pseudo-FF (FF sans la contribution de la résistance série) (droite) et évolution de la résistance parallèle et de la résistance série (gauche) en fonction du pic de température du recuit infra-rouge.

IV.1.3 Investigation du court-circuit observé sur les cellules multicristallines

Lago *et al.* [6] ont observé des « spikes » d'aluminium sur des cellules photovoltaïques de type n diffusées bore dont les métallisations en contact avec l'émetteur sont constituées d'une pâte d'argent à laquelle a été ajoutée de l'aluminium. Ces spikes présentent une profondeur de 5µm, donc assez profonds pour venir court-circuiter l'émetteur bore. Ces spikes sont dus à la haute diffusivité du silicium dans l'aluminium pour des températures inférieures à l'eutectique (577°C). Le silicium diffuse dans le métal, laissant alors des creux dans le substrat. A plus haute température, l'aluminium liquide pénètre ces creux pour former ces spikes métalliques.

Il est à noter que Zin *et al.*[7] ont observé que la diffusion bore peut engendrer de la porosité dans des couches diélectriques telles que du SiO₂ ou du SiN, pouvant conduire à des court-circuit sur les cellules réalisées. Cependant, la diffusion bore est directement effectuée sur une surface de silicium nue dans ce travail de thèse. Cette hypothèse ne permet donc pas d'expliquer les courts-circuits observés sur les cellules réalisées.

En effectuant des mesures de thermographie sur des cellules multicristallines de type n diffusées bore comportant des métallisations Ag/Al en contact avec l'émetteur, Tool *et al.* [8] ont observé 3 types de court-circuit :

- Type A : Court-circuit aux bords de la cellule.
- Type B : Court-circuit au niveau des bus bar.
- Type C : Court-circuit apparaissant aléatoirement à la surface de la cellule.

La figure n°109 présente une image d'électroluminescence d'une cellule multicristalline de type n. Les zones court-circuitées apparaissent en sombre. Les courts-circuits observés sont de type A (bords de cellule) et C (aléatoires) en se référant à l'étude de Tool.

Les courts-circuits de bords de plaquette peuvent être dus à une compensation de l'émetteur bore lors de la diffusion du BSF phosphore. Il se peut que la barrière de diffusion déposée sur l'émetteur bore soit inhomogène.

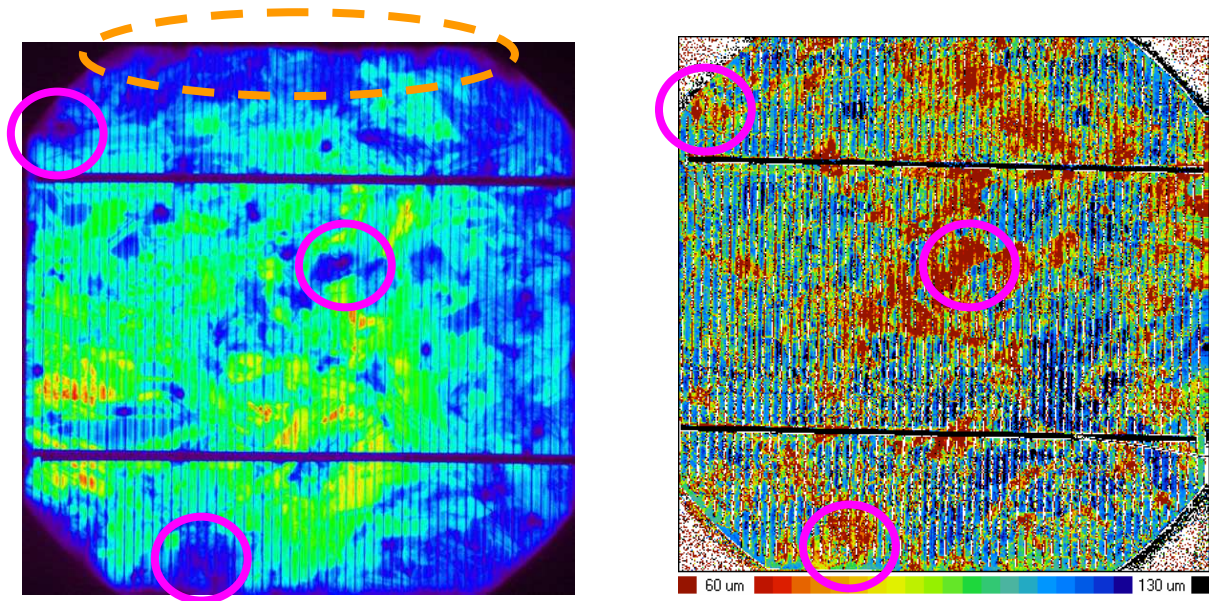


Figure 109 : Image d'électroluminescence (gauche) et cartographie LBIC de longueur de diffusion (droite) d'une cellule multicristalline 125psq de silicium de type n. Les zones entourées en rose correspondent à des zones présentant des longueurs de diffusion faibles et des signaux d'électroluminescence faibles. La zone entourée en pointillés correspond à un court-circuit de bord de plaque.

Sur la cartographie LBIC de la même cellule, les zones qui présentent des longueurs de diffusion faibles sont court-circuitées sur l'image d'électroluminescence. Il est probable que ces courts-circuits soient constitués de défauts cristallographiques décorés par des impuretés métalliques sous forme de précipités. Le procédé de fabrication de cellules comporte plusieurs étapes à haute température, notamment l'émetteur bore qui est connu pour agir au niveau de la redistribution des impuretés métalliques dans le matériau. Des cellules ont donc été réalisées sur des plaquettes prises à 45% de la hauteur du lingot *mc-Si EG (n)*. Le procédé de fabrication a été adapté afin de varier la température à laquelle l'émetteur bore est réalisé (900°C et 925°C). Les plaquettes n'ont pas subi de SiO₂ thermique, le but étant de parvenir tout d'abord à améliorer le facteur de forme des cellules. Deux pâtes de sérigraphie ont été utilisées. La pâte standard (pâte n°1) et une pâte de sérigraphie (pâte n°2) plus conductrice qui a permis d'augmenter le FF sur silicium monocristallin.

Les essais réalisés avec la pâte n°1 n'ont pas montré de différence de facteur de forme entre l'émetteur réalisé à 900°C et l'émetteur réalisé à 925°C.

La figure n°110 représente l'évolution de la résistance de court-circuit (shunt) et du facteur de forme en fonction du pic de recuit infra-rouge pour la pâte n°2. Les valeurs de facteur de forme les plus élevées ont été obtenues avec l'émetteur bore réalisé à 925°C (80Ω/□). En effet, l'émetteur réalisé à 900°C présentait une valeur de dopage plus faible

(115 Ω/\square). Il est donc nécessaire que l'émetteur présente une valeur de dopage suffisante pour que les métallisations puissent prendre contact. La résistance de contact mesurée sur l'émetteur à 900 °C est de 0.084 $\Omega.cm^2$ tandis que la résistance de contact mesurée sur l'émetteur à 925 °C est de 0.070 $\Omega.cm^2$. La réalisation d'un émetteur bore à 900°C a néanmoins permis d'élargir la gamme de recuit pour obtenir des facteurs de forme optimaux. On peut voir que pour l'émetteur bore réalisé à 900 °C les valeurs de résistance de court-circuit sont suffisamment élevées ($> 8000 \Omega.cm^2$) dans la gamme de recuit comprise entre 840 et 880°C pour ne pas avoir d'influence sur le facteur de forme. C'est la contribution de la résistance série qui limite le facteur de forme puisqu'elle est de l'ordre de 2 $\Omega.cm^2$ et ne diminue pas en fonction de la température de recuit comme c'était le cas figure n°108. La résistance série est principalement limitée par la résistance de contact qui est trois fois plus élevée ($R_{contact} = 0.084. \Omega.cm^2$) par rapport à la pâte n°1 ($R_{contact} = 0.028 \Omega.cm^2$). Il est possible que la capacité à perforer le SiN soit diminuée pour la pâte de sérigraphie n°2. A titre de comparaison, les résistances de contact sont de l'ordre de $< 0.001 \Omega.cm^2$ sur silicium monocristallin.

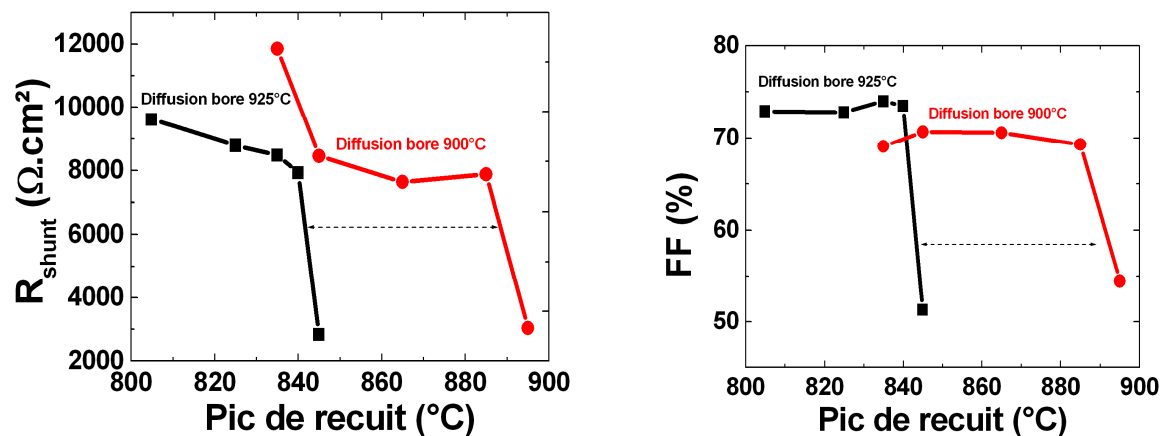


Figure 110 : Evolution de la résistance de court-circuit (gauche) et du facteur de forme (droite) en fonction du pic de recuit infra-rouge pour des cellules PV réalisées sur silicium multicristallin de type n comportant des émetteurs réalisés à des températures différentes. Pâte de sérigraphie n°2.

La figure n°111 montre une chute de la longueur de diffusion (535 μm à 425 μm) lorsque la température de diffusion de l'émetteur bore passe de 900°C à 925°C. Cette chute de longueur de diffusion peut s'expliquer par une redissolution d'impuretés dans le volume liée à l'augmentation de la température de diffusion du bore. Si on considère que le court-circuit de la cellule est dû à des défauts cristallographiques décorés par des impuretés métalliques,

l'augmentation de la température de diffusion de l'émetteur bore favorisera alors ce phénomène.

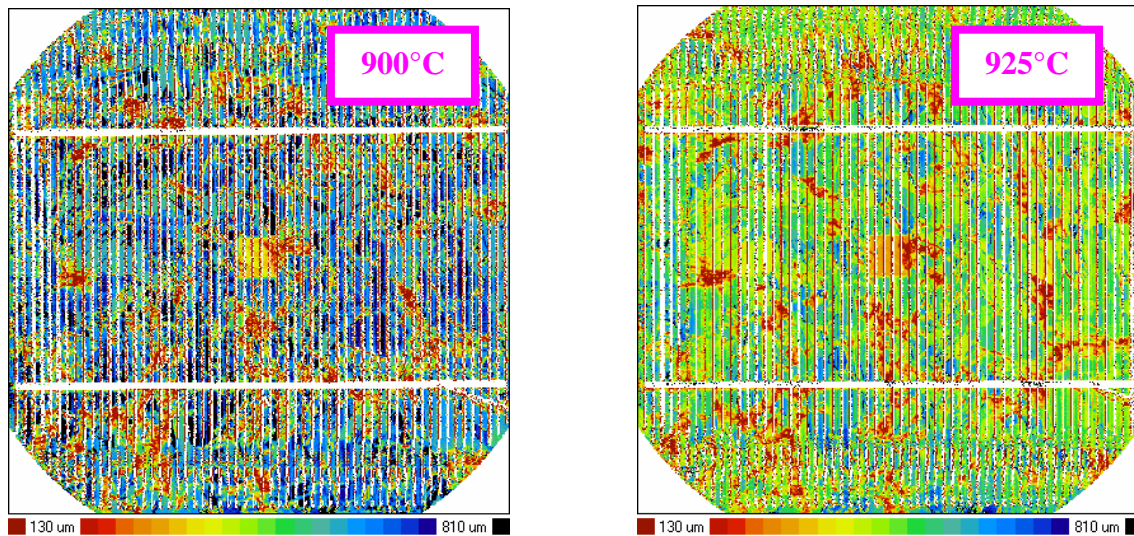


Figure 111 : Cartographies LBIC de longueur de diffusion effective pour des cellules PV réalisées sur le lingot *mc-Si EG (n)* dont l'émetteur bore a été réalisé à 900°C (gauche) et à 925°C (droite). Le plot central apparaissant au milieu de la cartographie est le plot d'argent sérigraphié en face arrière pour effectuer la mesure I(V). Le pic de recuit est identique pour les deux cellules.

Bilan

A l'issue de cette étude destinée à comprendre quel est le phénomène responsable du court-circuit observé sur mc-Si, la diminution de température de diffusion de l'émetteur bore permet d'élargir la gamme de recuit avant que la cellule ne soit court-circuitée. Les résistances de contact élevées représentent apparemment une limite à l'obtention de facteurs de forme élevés et l'utilisation de pâtes de sérigraphie à meilleures propriétés perforantes permettrait de palier à ce problème. Cependant ce point nécessite d'être vérifié expérimentalement.

Malgré le bénéfice de l'effet getter induit par la diffusion phosphore dans le procédé de fabrication des cellules, l'augmentation de la température de diffusion du bore conduit à une diminution des valeurs de longueur de diffusion. Cela signifie que des impuretés sont redissoutes dans le volume du matériau et l'hypothèse de défauts cristallographiques décorés par des impuretés métalliques pourrait expliquer les courts-circuits observés sur les lingots mc-Si.

L'étude du court-circuit nécessite cependant d'être poursuivie et il serait intéressant d'effectuer des analyses microscopiques pour confirmer la présence de spikes observés par Lago *et al.* par exemple.

IV.1.4 Amélioration du rendement de conversion des cellules réalisées sur silicium de type n purifié par voie métallurgique avec la passivation SiO₂ thermique

Le lingot UMG utilisé ici a été cristallisé à partir d'une charge de silicium commerciale. Les concentrations en bore et en phosphore sont données tableau n°13 et sont très élevées ; $[B] > 3.2 \cdot 10^{17} \text{ cm}^{-3}$, $[P] > 3.6 \cdot 10^{17} \text{ cm}^{-3}$. De l'aluminium a également été détecté le long de ce lingot (0.1 – 0.3 ppm at). L'évolution de la résistivité et de la durée de vie le long du lingot est représentée figure n°112 [9]. La durée de vie décroît le long du lingot ; 40μs en bas de lingot et elle n'est plus mesurable en haut de lingot parce que le signal de photoconductance n'est plus détectable. La résistivité décroît le long du lingot de 0.45 Ω.cm à 0.1 Ω.cm. Ce lingot ne peut pas prétendre à des rendements de conversion élevés puisque les concentrations en impuretés (dopantes et métalliques) sont élevées.

Tableau 13 : Résultats d'analyse GDMS à différentes positions du lingot UMG.

Impuretés [ppm at]	B (III)	Al (III)	P (V)	Ge (IV)	Sn (IV)	Sb (V)
<i>0.45 Ω.cm : bas</i>	6.4	0.2	7.2	0.4	0.9	1.3
<i>0.2 Ω.cm : milieu</i>	8.4	0.1	11.7	0.4	0.4	2.1
<i>0.08 Ω.cm : haut</i>	6.9	0.3	22.6	0.4	0.3	4

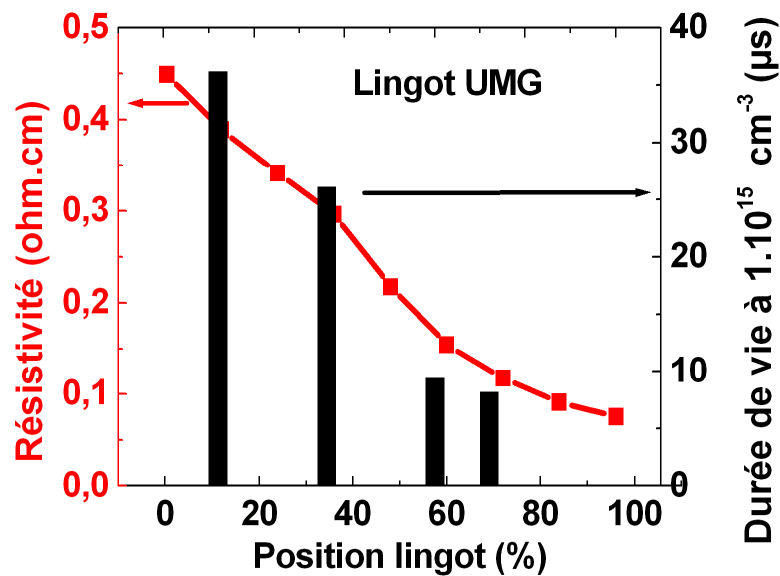


Figure 112 : Evolution de la durée de vie (niveau d'injection $=1.10^{15} \text{ cm}^{-3}$) et de la résistivité le long du lingot UMG (n).

Des cellules ont donc été réalisées sur différentes plaquettes de ce lingot ($200 \mu\text{m}$, $125 \times 125 \text{ mm}^2$) en comparant deux passivations différentes de l'émetteur bore : SiN standard et SiO_2 thermique / SiN. La figure n°113 représente l'évolution du rendement de conversion en fonction de la résistivité de la plaquette. Avec le SiN standard, il n'y a pas d'évolution claire du rendement de conversion en fonction de la position de la plaquette (i. e. résistivité) dans le lingot puisque c'est une couche de passivation médiocre pour l'émetteur bore. Lorsque l'émetteur bore est passivé par SiO_2 thermique, le rendement de conversion est amélioré par rapport au SiN. De plus, l'évolution du rendement de conversion en fonction de la position de la plaquette dans le lingot est claire. Le rendement de conversion augmente lorsque la résistivité de la plaquette augmente. Le facteur limitant le rendement de conversion est alors principalement le courant de court-circuit et les résultats sont en accord avec les mesures de durée de vie initiales (figure n°112).

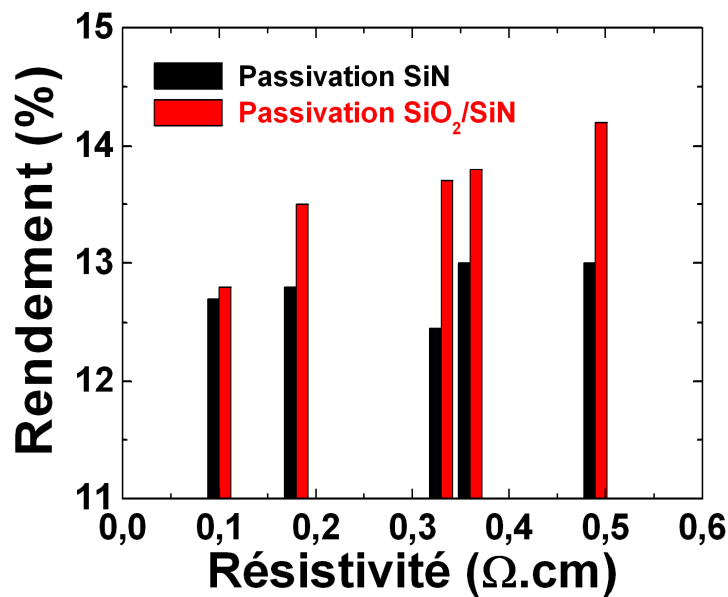


Figure 113 : Evolution du rendement de conversion en fonction de la résistivité pour le lingot UMG. La passivation par SiN est représentée en histogrammes noirs. La passivation par SiO₂ thermique / SiN est représentée en histogrammes rouges.

Tableau 14 : Résultats I(V) des meilleures cellules obtenues avec chaque couche de passivation.

Passivation	V _{co} (mV)	J _{cc} (mA/cm ²)	FF (%)	η (%)
SiN standard	617.0	28.3	74.0	13.0
SiO ₂ thermique / SiN	632.0	30.0	75.0	14.2

Le tableau n°14 résume l'amélioration en termes de caractéristiques I(V) apportée par l'utilisation de SiO₂ thermique. Le courant de court-circuit augmente presque de 2 mA/cm² et la tension de circuit-ouvert de 15.0 mV sur les meilleures cellules élaborées.

IV.1.5 Résultats sur silicium de type n de qualité solaire

Des cellules PV (125 × 125 mm²) ont été réalisées sur des plaquettes issues des lingots *mc-Si EG-B-P (n)* et *SoG_M-Si (n)* présentés chapitre III [10]. Ces lingots ont l'avantage de présenter une concentration moins importante en atomes dopants que le lingot UMG précédent (IV.1.4). Comme il a été vu dans le chapitre III, ces deux lingots présentent des durées de vie similaires pour des résistivités similaires pour une grande fraction de lingot. Des plaquettes ont été sélectionnées à différentes hauteurs de chaque lingot et le procédé de

fabrication donné chapitre III : III.2.2 a été appliqué. Le même procédé de fabrication a conduit à un rendement de conversion de 18.4% sur silicium monocristallin FZ [11] et à 16.2% sur le lingot *mc-Si EG (n)* (tableau n°15). Les FF mesurés sur les cellules réalisées ne montrent pas de tendance claire en fonction de la position dans le lingot. Le V_{co} (figure n°114) ne montre pas de tendance en fonction de la résistivité. Celui-ci est cependant censé augmenter en fonction de la position dans le lingot [12] à cause de l'augmentation du dopage net le long du lingot ($n_0 = [B] - [P]$) :

$$V = \frac{k_B T}{q} \ln \left(\frac{\Delta p_{front} n_0}{n_i^2} \right) \quad (IV.1)$$

Tableau 15 : Paramètres I(V) pour les meilleures cellules PV réalisées sur les lingots *mc-Si EG-B-P (n)* et *SoG_M-Si (n)*. La cellule du lingot *SoG_M-Si (n)* mesurée à 15.0% a été indépendamment certifiée à 14.9%.

Meilleure cellule de chaque lingot	V_{co} (mV)	J_{cc} (mA/cm ²)	FF (%)	η (%)	L_D (μm)
<i>Monocristal FZ (n)</i>	629	37.3	78.6	18.4	> 1000
<i>mc-Si EG (n)</i>	611	35.3	75.0	16.2	> 500
<i>mc-Si EG-B-P (n)</i>	621	31.8	77.1	15.2	167
<i>SoG_M-Si (n)</i>	620	31.2	77.4	15.0*	168

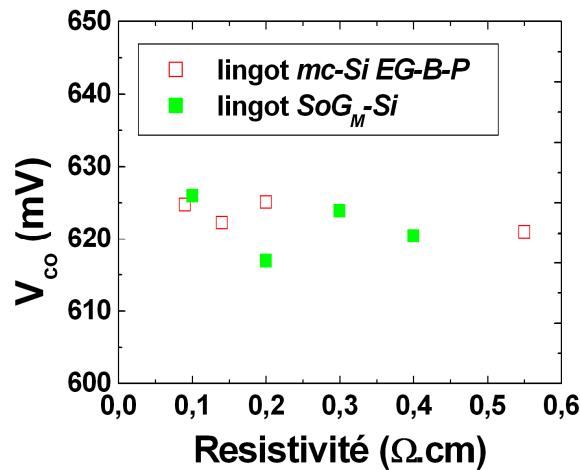


Figure 114 : Evolution du V_{co} en fonction de la résistivité initiale de la plaquette pour les cellules PV réalisées sur les lingots *mc-Si EG-B-P (n)* et *SoG_M-Si (n)*.

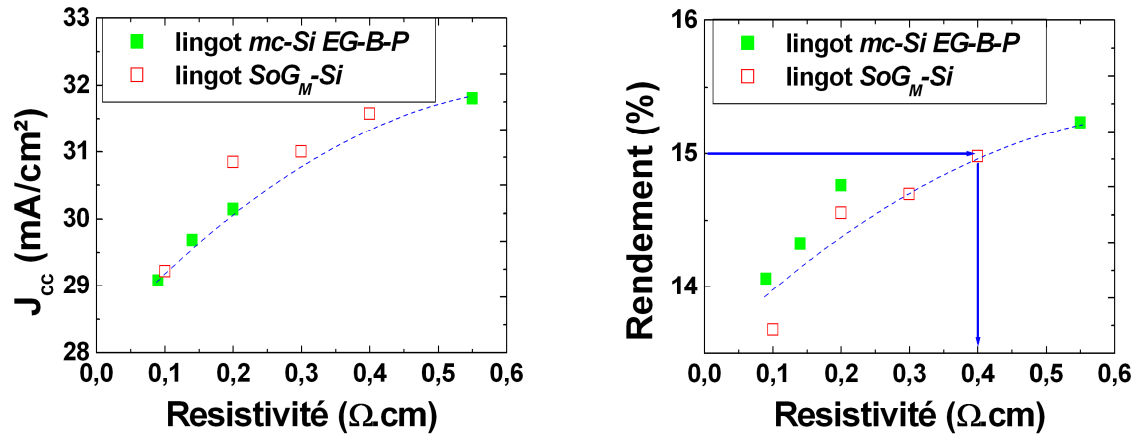


Figure 115 : Evolution du courant de court-circuit (gauche) et du rendement de conversion (droite) en fonction de la résistivité initiale de la plaquette pour les cellules PV réalisées sur les lingots *mc-Si EG-B-P* (*n*) et *SoG_M-Si* (*n*).

La figure n°115 représente l'évolution du courant de court-circuit et du rendement de conversion en fonction de la résistivité des lingots portés à l'étude. On peut constater que l'évolution en J_{cc} est similaire pour les deux lingots *mc-Si EG-B-P* (*n*) et *SoG_M-Si* (*n*). Il en est de même pour l'évolution du rendement de conversion. Ces résultats montrent la faible influence des impuretés métalliques présentes dans le lingot *SoG_M-Si* (*n*) sur les résultats cellule, comme l'ont déjà montré les mesures de durée de vie effectuées au niveau de la plaquette. Le courant de court-circuit augmente de 29.2 mA/cm² à 31.6 mA/cm² avec la résistivité de la plaquette pour le lingot *SoG_M-Si* (*n*). Cette tendance est consistante avec les valeurs initiales de durées de vie mesurées, excepté pour la partie basse du lingot, i.e. la position du lingot correspondant à 0.4 Ωcm ou la mesure de durée de vie initiale est la plus faible. Ce résultat vient confirmer l'étude menée chapitre III : III.2 : Impact des étapes de procédé sur la qualité électrique du matériau. Les effets getter développés lors des étapes de procédé, comme la diffusion phosphore sont suffisants pour neutraliser l'effet d'impuretés indésirables. Le courant de court-circuit est donc clairement dépendant de la résistivité initiale de la plaquette, i.e. le dopage net n_0 est le principal facteur limitant le rendement de conversion.

Le rendement de conversion du lingot *SoG_M-Si* (*n*) varie de 13.7 % à 15.0 % en fonction de la résistivité de la plaquette. L'amélioration du procédé de fabrication devrait permettre d'augmenter le courant de court-circuit de 1.0 mA/cm². Le rendement de conversion pourrait potentiellement être augmenté à 16.0 % pour les résistivités de 0.4 Ωcm . Cette amélioration du procédé de fabrication comporte :

- Réduction du taux d'ombrage des métallisations en face avant ($200\text{ }\mu\text{m} \rightarrow 100\text{ }\mu\text{m}$).
- Utilisation d'une texturation acide (plus homogène) au lieu d'une texturation alcaline.
- L'augmentation du facteur de forme en continuant les investigations concernant le court-circuit observé sur les cellules mc-Si (partie IV.1.3)

Les résultats obtenus montrent que la résistivité initiale des plaquettes doit être préférablement supérieure à $0.4\text{ }\Omega\cdot\text{cm}$ pour atteindre les performances les plus élevées avec le lingot $SoG_M\text{-Si}(n)$. Au travers de cette étude, il n'est pas possible de connaître la limite haute de résistivité pour obtenir un rendement de conversion optimum. Néanmoins, l'optimum sera fortement limité par les valeurs initiales de dopants. Ainsi, les spécifications en atomes dopants dans la charge de silicium à cristalliser aura un impact majeur sur l'intérêt du silicium de type n purifié par voie métallurgique pour la fabrication de cellules PV.

Des mesures de rendement quantique interne (RQI) ont été effectuées sur les cellules réalisées (figure n°116). Les mesures sont en accord avec les performances cellule, i.e. le RQI décroît lorsque la résistivité décroît pour des longueurs d'onde $800\text{ nm} < \lambda < 1200\text{ nm}$. Les longueurs de diffusion obtenues à partir de ces courbes varient de $89\text{ }\mu\text{m}$ à $168\text{ }\mu\text{m}$ en fonction de la position de la plaquette dans le lingot. On peut également voir que les plus grandes pertes en RQI par rapport à la cellule de référence monocristalline se situent dans les longueurs d'ondes $800\text{ nm} < \lambda < 1200\text{ nm}$. Cela est en accord avec les valeurs durées de vie initiales mesurées sur les plaquettes du lingot $SoG_M\text{-Si}(n)$.

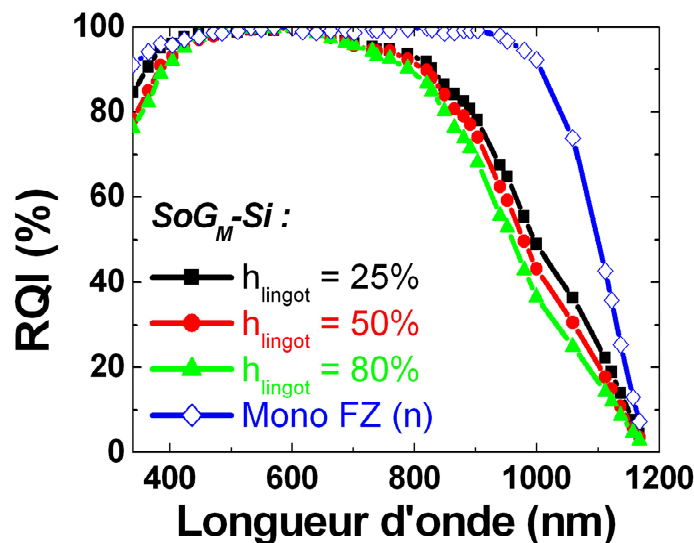


Figure 116 : Mesures de RQI pour des cellules PV prises à différentes hauteurs du lingot $SoG_M\text{-Si}(n)$. La courbe bleue représente le RQI pour la cellule de référence monocristalline.

La figure n°117 représente les cartographies LBIC effectuées sur les plaquettes à 5 % et à 88 % du lingot $SoG_M-Si(n)$. Les valeurs mesurées sont en accord avec celles obtenues par la mesure de réponse spectrale. La cellule à 5 % de la hauteur du lingot ($0.4 \Omega.cm$) présente les valeurs de longueurs de diffusion les plus élevées. Tandis que la cellule en haut de lingot (88 % ; $0.1 \Omega.cm$) présente les longueurs de diffusion les plus faibles.

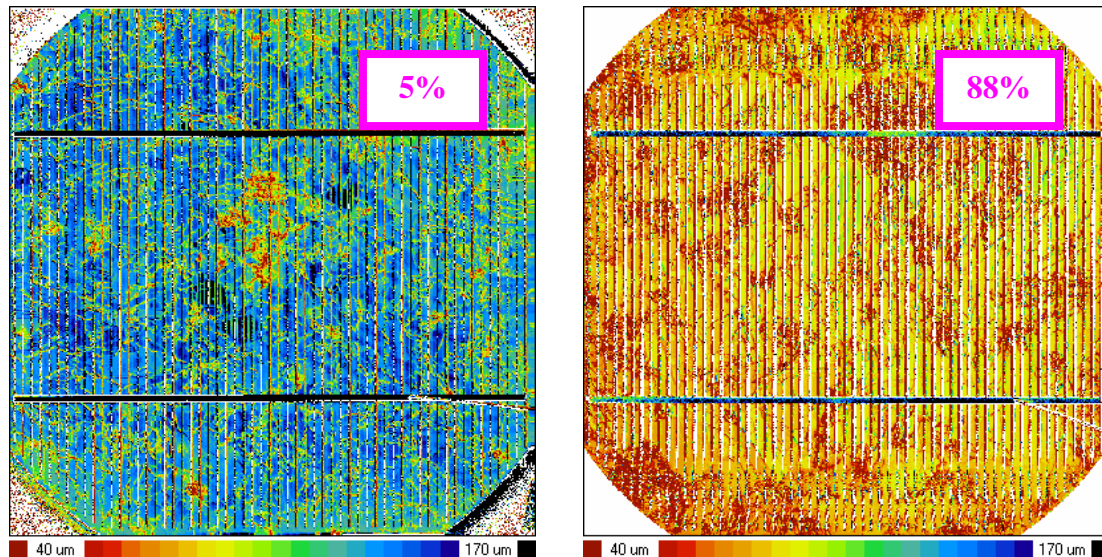


Figure 117 : Cartographies LBIC de deux cellules PV réalisées à 5% (gauche) et à 88% (droite) de la hauteur du lingot sur le lingot $SoG_M-Si(n)$. L'échelle varie de $40\mu m$ à $170\mu m$.

IV.1.6 Augmentation de la résistivité par ajout de gallium

La partie précédente apporte des réponses essentielles quant au potentiel du matériau silicium purifié par voie métallurgique pour applications PV. La résistivité minimale que le matériau devra présenter est de $0.4 \Omega.cm$ pour espérer obtenir des rendements de l'ordre de 16%. Cependant à l'issue de cette étude il n'a pas été possible de connaître la valeur de résistivité optimale que doit présenter le matériau. (L'étude de simulation (cf. chapitre III) montre toutefois que l'optimum de résistivité devrait être de l'ordre de $5.0 \Omega.cm$). Or, il a été vu qu'avec les concentrations d'atomes présents dans la charge à cristalliser, cette condition de résistivité n'est atteinte que sur les parties basses du lingot. C'est la ségrégation du phosphore qui entraîne des fortes variations de résistivité le long du lingot (cf. chapitre I).

Si on veut avoir un lingot présentant une résistivité supérieure à $0.4 \Omega.cm$ sur plus de 80% de sa hauteur, les concentrations en dopants dans la charge seront alors $[B] < 1.10^{16} cm^{-3}$,

$[P] < 3.10^{16} \text{ cm}^{-3}$. La charge à purifier se rapproche donc des caractéristiques d'une charge électronique et la purification par voie métallurgique n'a plus vraiment d'intérêt :

- Au niveau économique puisque le matériau nécessite alors une purification poussée, sauf rupture technologique.
- Avec de telles concentrations en bore les avantages du silicium de type n par rapport au silicium de type p à la dégradation sous éclairnement (association de complexes BO_{12}) est réduit.

Il est alors possible d'envisager l'ajout d'atomes de bore pendant la cristallisation du lingot, de manière à maintenir une résistivité constante le long du lingot. Cependant, c'est une opération difficile à effectuer en pratique puisqu'elle nécessite d'être très précise et il y a risque d'évaporation des atomes de bore au contact du bain de silicium en fusion.

Une solution intéressante peut être d'ajouter du gallium dans la charge de silicium à cristalliser [13]. La figure n°118 représente l'évolution de la résistivité déterminée à partir de la loi de Scheil pour un lingot de silicium avec et sans ajout de gallium dans la charge de silicium. Pour des concentrations de 1 ppmw de bore et de 10 ppmw de phosphore dans la charge, la résistivité ne dépasse jamais les $0.4 \Omega \cdot \text{cm}$. Avec l'ajout de gallium dans la charge (280 ppmw), la résistivité dépasse alors $0.4 \Omega \cdot \text{cm}$ sur plus de 80 % du lingot. Le gallium est un atome dopant à caractère accepteur comme le bore et présente un coefficient de ségrégation de 0.0085 [14]. Dans le cas de la réalisation de lingot de silicium de type n, une attention particulière devra être portée sur la détermination précise des concentrations initiales en bore, en phosphore et en gallium dans la charge à cristalliser au risque d'obtenir un lingot de silicium présentant 3 types de conductivités : p/n/p.

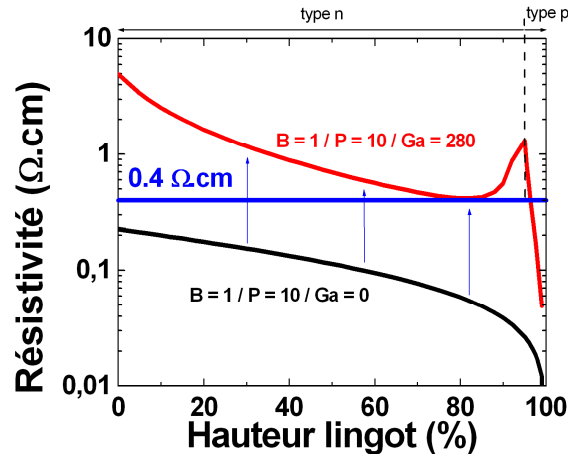


Figure 118 : Evolution de la résistivité déterminée avec la loi de Scheil en fonction de la hauteur de lingot pour des concentrations en bore de 1ppmw et en phosphore de 10ppmw dans la charge à cristalliser. Sans ajout de gallium (noir) et avec ajout de gallium (rouge).

IV.2 Conclusions du chapitre IV

Différents points ont été abordés au cours de ce chapitre.

Tout d'abord, l'optimisation du procédé de fabrication sur silicium monocristallin avec l'emploi d'un SiO_2 thermique pour passiver l'émetteur bore a permis d'augmenter le V_{co} de 23 mV, le J_{cc} de 3.7 mA/cm² et le rendement de conversion de 2.4 % absolu par rapport à la passivation par SiN.

L'application du procédé de fabrication sur silicium multicristallin engendre une chute du facteur de forme à cause du court-circuit de la cellule. Ce court-circuit se produit localement sur la surface de la cellule. L'investigation de ce shunt en faisant varier la température de diffusion bore a permis d'augmenter la plage de recuit infra-rouge des cellules. Le problème de prise de contact des métallisations est cependant un frein à l'obtention de FF élevés.

Finalement des rendements de conversion maximum de 15.0 % sur du SoG_M-Si de type n ont été démontrés. Cependant la résistivité initiale des plaquettes influe très fortement sur les performances de la cellule. Les lingots élaborés à partir de charges purifiées par voie métallurgique et contenant des concentrations élevées en dopants, présentent en conséquence des gammes de résistivités très larges et très faibles. Cela est principalement lié à la présence de phosphore (nécessaire à l'obtention de lingots entièrement de type n) dans la charge initiale. Ces variations de résistivité le long du lingot engendrent donc une limitation ainsi qu'une variation importante du rendement de conversion et des optimisations du procédé de fabrication ou de l'architecture de la cellule pourront difficilement régler ce problème. La

spécification retenue en termes de résistivité est de 0.4 Ω .cm minimum pour garantir un rendement supérieur à 15.0 % sur le lingot $SoG_M-Si(n)$. Il apparaît que les spécifications en termes de concentration en dopants présents dans la charge initiale seront donc très drastiques. Le co-dopage au gallium a été proposé pour réaliser des lingots qui répondront aux critères de résistivité.

Le tableau n°16 fait objet de bilan et de perspective quand au potentiel du silicium de type n purifié par voie métallurgique. Avec le lingot $SoG_M-Si(n)$ il est possible d'obtenir des rendements de conversion de 15.0 % sur les parties basses du lingot. L'amélioration du procédé de fabrication (texturation de surface similaire à une cellule monocristalline et largeur des métallisations de $\sim 100 \mu m$) permettrait d'obtenir des rendements de conversion de l'ordre de 16.0 % sur ce lingot grâce à l'augmentation du courant de court-circuit.

Un lingot « théorique » contenant 0.5 ppmw de bore et 3.2 ppmw de phosphore avait été présenté dans les perspectives du chapitre III. Celui-ci montrait des performances augmentées de l'ordre de 1.0 % par rapport au lingot $SoG_M-Si(n)$ en considérant un procédé optimisé en termes de réflectivités due à la texturation de surface. Avec ce type de lingot il serait possible d'obtenir des rendements de conversion supérieurs à 17.0 %.

Tableau 16 : Rendements de conversion obtenus et escomptés en considérant différents scénarios de procédé pour le lingot $SoG_M-Si(n)$ et un lingot contenant des concentrations en bore et en phosphore réduites dans la charge à cristalliser.

Lingot	[B] (ppmw)	[P] (ppmw)	Procédé	η (%)
<i>SoG_M-Si (n)</i>	1.6	11.5	Multi	15.0
			Mono	16.0
<i>Lingot purifié</i> (cf. chapitre III : III.6)	0.5	3.2	Multi	17.0
			Mono	18.5

Bibliographie du Chapitre IV

- [1] Y. Veschetti, V. Sanzone, F. Diagne, N. Auriac, D. Heslinga, "HIGH EFFICIENCY N-TYPE SILICON SOLAR CELLS WITH NOVEL DIFFUSION TECHNIQUE FOR EMITTER FORMATION", 25th European Photovoltaic Solar Energy Conference, 6-10 September 2010, Valencia, Spain.
- [2] J. Libal, R. Petres, R. Kopecek, G. Hahn, K. Wambach, P. Fath, N-type Multicrystalline silicon solar cells with BBr₃- diffused front junction, Proceedings of the 31st IEEE photovoltaic conference, Orlando, Jan 2005.
- [3] T. Desrues, J. Jourdan, Y. Veschetti, R. Monna, N-type silicon solar cells with B-doped emitter using spin-on dopants (SOD), Proceedings of the 22nd PVSEC conference, Milano; Sept 2007.
- [4] R. Cabal, J. Jourdan, B. Grange, Y. Veschetti, D. Heslinga, Investigation of the potential of Boron Doped Oxyde deposited by PECVD – application to advanced solar cells fabrication; Proceedings 24th European PVSEC, Hamburg, Sept 2009.
- [5] R. Petres, J. Libal, R. Kopecek, M. Vetter, R. Ferre, I. Martín, D. Borchert, I. Röver, K. Wambach, P. Fath. Passivation of p+-Surfaces by PECVD Silicon Carbide Films – A Promising Method for Industrial Silicon Solar Cell Applications.
- [6] R. Lago, L. Perez, H. Kerp, I. Freire, I. Hoces, N. Azkona, F. Recart, and J. C. Jimeno. "Screen printing metallization of boron emitters". Prog. Photovolt: Res. Appl. 2010; 18:20–27.
- [7] N. Zin, A. Blakers. Boron diffusion induced shunts. 37th IEEE PVSC. Seattle, Juin 2011.
- [8] C.J.J. Tool, H.C. Rieffe, R. Kinderman, R. Kopecek, K. Wambach, L.J. Geerligs. "SOLAR CELLS ON N-TYPE MULTICRYSTALLINE SILICON WAFERS BY INDUSTRIAL PROCESSING TECHNIQUES". Presented at the 19th EU PVSEC, June 2004, Paris.
- [9] Y. Veschetti, T. Schutz-Kuchly, V. Sanzone, D. Heslinga. "Studies of electrical properties of n-type solar grade silicon". 24th PVSEC. 21-25 september 2009, Hamburg, Germany.
- [10] T. Schutz-Kuchly, Y. Veschetti, V. Sanzone, and O. Palais, "Towards specifications of n-type silicon purified via the metallurgical route", Energy Procedia 8 (2011) 35–40.
- [11] Y. Veschetti, V. Sanzone, F. Diagne, N. Auriac, D. Heslinga, "HIGH EFFICIENCY N-TYPE SILICON SOLAR CELLS WITH NOVEL DIFFUSION TECHNIQUE FOR EMITTER FORMATION", 25th European Photovoltaic Solar Energy Conference, 6-10 September 2010, Valencia, Spain.
- [12] T. Schutz-Kuchly, S. Dubois, J. Veirman, Y. Veschetti, D. Heslinga, and O. Palais, "Light-Induced-Degradation in compensated n-type Czochralski silicon solar cells", Physica Status Solidi a **208**, 572-575 (2010).
- [13] M. Forster, E. Fourmond, R. Einhaus, H. Lauvray, J. Kraiem, M. Lemiti. "DOPING ENGINEERING TO INCREASE THE MATERIAL YIELD DURING CRYSTALLIZATION OF B AND P COMPENSATED SILICON". 25th European Photovoltaic Solar Energy Conference, 6-10 September 2010, Valencia, Spain.
- [14] F.A. Trumbore, *Bull Syst. Tech. J.* **39** (1960) 212.

Chapitre V : Qualification des cellules photovoltaïques réalisées. Stabilité sous éclairement. Comportement en température. Comportement en inverse

Comme cela avait été vu en introduction de ce manuscrit de thèse, les arguments qui ont poussé à l'investigation du silicium de type n purifié par voie métallurgique sont :

- Une sensibilité moindre à la plupart des impuretés métalliques (figure n°20 chapitreI).
- Une faible variation de la durée de vie avec le niveau d'injection.
- Une absence ou diminution de la dégradation sous éclairement (Light Induced Degradation : LID) due à l'activation de complexes Bore-Oxygène (BO).

Ce chapitre a pour objectif d'étudier les deux derniers arguments à travers une qualification des cellules PV réalisées sous des conditions variées, i. e. lorsque le module PV sera en fonctionnement.

La première partie de ce chapitre s'intéresse à la dégradation sous éclairement du silicium de type n compensé B-P. Tout d'abord, cette partie met en évidence la dégradation sous éclairement via l'activation des complexes BO_{i2} sur silicium de type n compensé B-P, puis la dégradation sous éclairement des performances cellule en fonction de la position dans le lingot sera quantifiée. Cette étude sera effectuée sur un lingot de silicium Cz de manière à s'affranchir des impuretés métalliques. La dégradation sous éclairement sera ensuite quantifiée sur les cellules PV réalisées sur le lingot $SoG_M-Si(n)$.

La deuxième partie de ce chapitre s'intéresse au comportement des cellules sous différentes intensités lumineuses et différentes températures. Elle se focalisera notamment sur les variations de la densité de courant de court-circuit (J_{cc}) en fonction de l'éclairement et de la tension de circuit-ouvert (V_{co}) en fonction de la température. Un accent particulier sera mis sur la comparaison entre cellules de type p et de type n.

Finalement ce chapitre s'intéresse au comportement des cellules en inverse, en identifiant le phénomène physique qui intervient dans le claquage des cellules. L'influence du dopage net sur les caractéristiques inverses des cellules sera également étudiée.

V.1 Etude de la dégradation sous éclairement (LID)

V.1.1 Introduction

Le silicium de qualité solaire purifié par voie métallurgique (SoG_M-Si) présente de plus grandes concentrations en impuretés que le silicium purifié par voie électronique. De plus ce matériau est dit compensé et contient des concentrations élevées en bore et en phosphore. La concentration importante en bore dans le matériau est en partie responsable des effets de dégradation sous éclairement (LID : Light-Induced-Degradation) sur le SoG_M-Si de type p [1]. Le phénomène de LID est dû à l'association sous illumination de complexes recombinants associant un dimère d'oxygène interstitiel (O_{i2}) [2, 3] et un atome de bore (en position substitutionnelle (B_s) [3] ou interstitielle (B_i) [4]) réduisant ainsi la durée de vie des porteurs de charge (τ) dans le matériau. Ce phénomène de LID a été largement étudié par la communauté PV et la plupart des études publiées sont basées sur du silicium de type p [2, 5, 6].

Les résultats basés sur l'étude du silicium compensé Cz de type p montrent que la concentration en complexes BO_{i2} dépend du dopage net, c'est-à-dire la différence [B] – [P] plutôt que la concentration totale en bore [7]. Cette tendance peut s'expliquer par une association d'un atome de bore avec un atome de phosphore formant ainsi des paires BP [7, 8]. Ainsi, le silicium compensé B-P de type n ne devrait pas être affecté par les effets de LID puisque tous les atomes de bore seraient alors appariés à un atome de phosphore [9], mais la suite de cette partie tendra à invalider cette hypothèse. Même si certains complexes BO_{i2} se forment, leur pouvoir recombinant devrait être plus faible dans du silicium de type n que dans du silicium de type p, dû à une section efficace de capture (σ) asymétrique pour les électrons et les trous [10].

Cette étude concerne la variation sous illumination des propriétés électriques du matériau ainsi que de cellules réalisées sur silicium de type n volontairement compensé B-P. Pour cette étude, un lingot Cz a été spécialement cristallisé. La première partie de cette étude permet d'évaluer la sensibilité du silicium de type n compensé B-P à l'activation des complexes BO_{i2} responsables des effets de LID sur silicium de type p. Dans la suite de cette étude, des cellules solaires ont été fabriquées sur des plaquettes issues de ce lingot. Ces cellules ont ensuite été placées sous illumination et les effets de LID sur ces cellules ont été quantifiés.

V.1.2 Description du lingot porté à l'étude. Caractérisations électriques et chimiques

Du bore et du phosphore ont été délibérément ajoutés via des plaquettes dopantes dans la charge EG-Si à cristalliser. Le lingot Cz réalisé est entièrement de type n [22, 30]. Ce lingot a été découpé en plaquettes de 4'' de 500 μm d'épaisseur environ. Ensuite, ce lingot a été analysé en termes de résistivité (ρ) avec la technique de mesure 4 pointes et en composition chimique à l'aide de la technique GDMS. Les concentrations en oxygène interstitiel ont été déterminées par mesures FTIR. Les résultats de ces analyses sont présentés figure n°119. La résistivité (ρ) décroît le long du lingot alors que [B] et [P] augmentent le long du lingot. La variation de [B] et [P] est due au mécanisme de ségrégation pendant la croissance du lingot ($k_B = 0.8$, $k_P = 0.35$). Du fait de son coefficient de ségrégation de 1.25 [11], la concentration en oxygène interstitiel décroît le long du lingot.

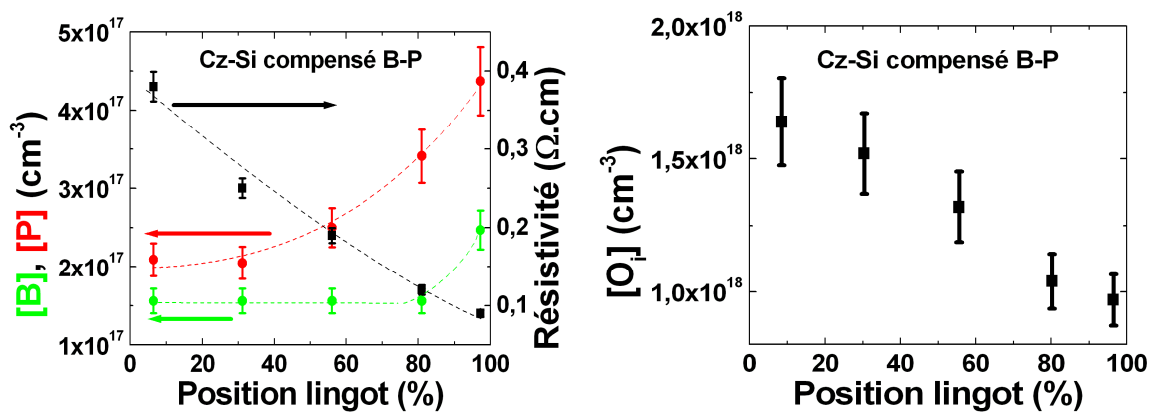


Figure 119 : Variation de la résistivité et des concentrations en bore et phosphore (gauche) et variation de la concentration en oxygène interstitiel (droite) en fonction de la position de la plaquette dans le lingot.

La durée de vie des porteurs de charge des différentes plaquettes a été mesurée par la technique Quasi-Steady-State-Photoconductivity (QssPC) à un niveau d'injection équivalent à 1 soleil (1 sun). La mesure de durée de vie QssPC tient compte des effets de la compensation sur la mobilité des porteurs de charge en utilisant le modèle de mobilités d'Arora [12] basé sur [B] et [P] des mesures GDMS. Des cartographies en durée de vie des mêmes plaquettes ont été réalisées par la technique Micro-Wave-Photoconductance-Decay (μW -PCD). La technique μW -PCD a également été utilisée pour étudier les effets de LID sur les plaquettes. Les mesures de durée de vie sont données dans les tableaux n°17 et n°18. La durée de vie diminue progressivement le long du lingot. Les faibles valeurs de durée de vie dans la dernière partie du lingot, i. e. la dernière partie cristallisée peut s'expliquer par la forte

concentration en phosphore dans cette partie du lingot, ainsi que d'un faible degré de compensation. Les mesures de durée de vie anormalement faibles dans la première fraction cristallisée du lingot peuvent être expliquées par une grande densité de défauts cristallographiques, bien que le lingot soit monocristallin.

Tableau 17 : Résultats de mesures de durée de vie des porteurs de charge en fonction de la position de la plaquette dans le lingot par la technique QssPC à un niveau d'injection équivalent à 1 sun. Les plaquettes à 80% et 96% de la hauteur du lingot ne sont pas mesurables par la technique QssPC.

Hauteur lingot (%)	8	30	56	80	96
Dopage net (cm^{-3})	5.10^{16}	5.10^{16}	1.10^{17}	$1.8.10^{17}$	$1.9.10^{17}$
Durée de vie (μs)	20	63	41	-	-

Tableau 18 : Résultats de mesures de durée de vie des porteurs en fonction de la position dans le lingot par la technique de mesure μWPCD à haut niveau d'injection. Les valeurs représentées dans le tableau correspondent à des moyennes des cartographies effectuées.

Hauteur lingot (%)	8	30	56	80	96
Durée de vie (μs)	23	46	44	21	12

V.1.3 Mise en évidence des complexes BO_{i2} dans le silicium Cz compensé B-P

Pour cette expérience, une plaquette issue du lingot décrit précédemment a été utilisée. Cette plaquette est située à 30% de la hauteur du lingot. [B] et [P] sont respectivement égales à $1.6 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$ et $2.1 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$, avec $\rho = 0.25 \Omega.\text{cm}$. Des plaquettes de référence ont été utilisées pour cette expérience. Ces références sont des plaquettes non compensées EG Cz-Si uniquement dopées au phosphore contenant respectivement $[\text{P}] = 1.2 \times 10^{15} \text{ cm}^{-3}$ et $[\text{P}] = 2 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$.

La durée de vie effective des porteurs de charge (τ_{eff}) a été mesurée sous illumination par la technique $\mu\text{W-PCD}$. L'illumination de l'échantillon a été faite de manière locale sur une surface d'environ $3 \times 3 \text{ mm}^2$ par les excitations laser de la technique $\mu\text{W-PCD}$. Chaque excitation laser a une intensité de 1650 W/cm^2 correspondant à un niveau d'injection élevé.

Les plaquettes utilisées pour cette étude ont été soumises à un polissage chimique des surfaces, de manière à éliminer la zone écrouie par le sciage mécanique des plaques. La passivation électrique des surfaces est effectuée à l'aide d'un dépôt PECVD de SiN sur

chaque face. Pour cette expérience, τ_{eff} sous illumination est mesurée jusqu'à dégradation complète. En effet l'activation des complexes BO_{i2} sous illumination induit une dégradation de la durée de vie des porteurs de charge [3]. L'étude du mécanisme d'annihilation a été effectuée à des températures allant de 200 à 250 °C. Cette étape d'annihilation sert à éliminer l'impact des complexes BO_{i2} sur la durée de vie puisque ceux-ci sont dissociés pour des températures supérieures à 170 °C [37]. Les essais d'annihilation ont systématiquement été suivis d'un refroidissement rapide des plaquettes, puis des cartographies en τ_{eff} ont été effectuées au niveau de la zone dégradée.

La figure n°120 représente l'évolution de τ_{eff} sous illumination pour la plaquette compensée B-P et pour les plaquettes de référence. La durée de vie des plaquettes de référence reste parfaitement stable, environ 10 μs pour la plaquette dopée au phosphore à $2.0 \cdot 10^{17} \text{ cm}^{-3}$ et 380 μs pour la plaquette dopée à $1.2 \cdot 10^{15} \text{ cm}^{-3}$ de phosphore. La plaquette compensée est quant à elle sujette à une dégradation.

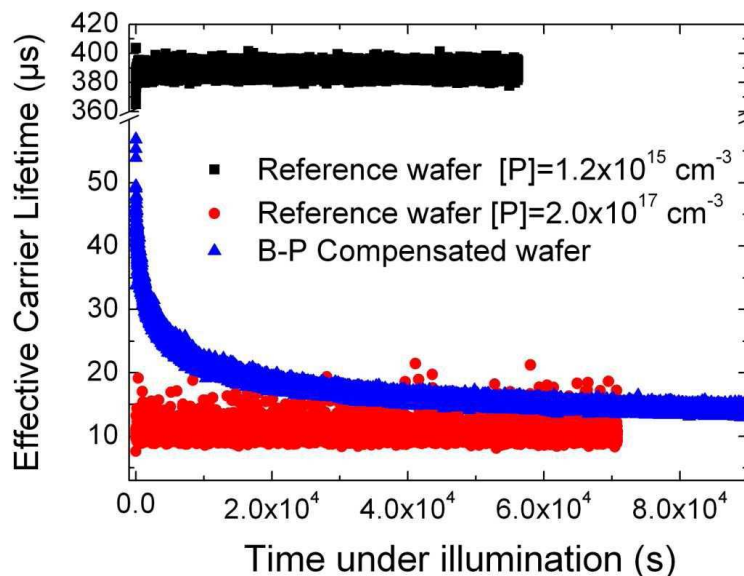


Figure 120 : Evolution de la durée de vie effective lors des mesures répétées μW -PCD, pour les plaquettes de référence et la plaquette compensée.

Ce résultat a deux significations :

- La passivation électrique des surfaces est stable sous illumination.
- En l'absence d'atomes de bore, τ_{eff} n'est pas affectée par l'illumination.

Le comportement est complètement différent pour la plaquette de silicium compensé. La durée de vie décroît de 55 μs à 12 μs en quelques heures et ensuite sa valeur reste stable. Il est particulièrement intéressant de se concentrer sur les valeurs initiales de durée de vie des

deux plaquettes fortement dopées au phosphore. Ces deux plaquettes présentent des concentrations en phosphore similaires, cependant les durées de vie initiale de la plaquette de référence et de la plaquette compensée sont respectivement égales à 10 et 57 μ s. L'ajout de bore dans la charge a permis de multiplier la valeur de durée de vie initiale par 5.7. Ce résultat est en très bon accord avec de récentes études concernant l'effet bénéfique de la compensation sur la durée de vie [13]. L'effet de la compensation induit la réduction du pouvoir recombinant de niveaux d'énergie peu profonds ainsi que les taux de recombinaison radiatifs et Auger.

Les trois plaquettes de silicium étudiées présentent des concentrations similaires d'oxygène interstitiel $[O_i] \sim 1.10^{18} \text{ cm}^{-3}$. Ce résultat montre que l'effet de LID se produit sur du silicium compensé de type n, qui est clairement apparenté à l'addition de bore dans le matériau. Cela suggère que des complexes BO_{i2} sont responsables de la LID observé dans la plaquette compensée de type n.

Une manière de vérifier cette hypothèse est de déterminer l'énergie d'annihilation (E_{ann}) du mécanisme d'annihilation du défaut, puis de comparer avec les valeurs de E_{ann} disponibles dans la littérature. Dans le silicium de type p dopé au bore, les complexes BO_{i2} sont instables pour des températures dépassant 200°C [3]. A de telles températures, il est possible de suivre la cinétique d'annihilation en mesurant τ_{eff} en fonction du temps d'annihilation (t). Il s'ensuit que la concentration normalisée de défauts induits par l'illumination (N^*) peut être extraite de :

$$N^*(t, T) = \frac{1}{\tau_{eff}(t)} - \frac{1}{\tau_{eff \rightarrow \infty}} \quad (V.1)$$

Où $\tau_{eff \rightarrow \infty}$ est la valeur de $\tau_{eff} \rightarrow \infty$, i. e. lorsque tous les défauts métastables sont supprimés. Pour des raisons pratiques, $\tau_{eff \rightarrow \infty}$ a été déterminé en calculant la valeur moyenne de τ_{eff} à la périphérie de la zone illuminée, où aucun complexe métastable n'est présent. De cette manière, des changements possibles de la qualité de passivation des surfaces n'influencent pas le calcul de $N^*(t)$. Dans le silicium non-compensé de type p dopé au bore, $N^*(t)$ suit une décroissance exponentielle pendant le processus d'annihilation :

$$N^*(t, T) = N_0^* [\exp(-R_{ann}(T)t)] \quad (V.2)$$

N_0^* correspond à la valeur de N^* à $t=0$, lorsque tous les défauts métastables sont formés. Ainsi, la corrélation des valeurs expérimentales de N^* (isothermes) avec (V.2), le taux d'annihilation ($R_{ann}(T)$) peut être déterminé. A condition que le mécanisme d'annihilation du défaut soit activé thermiquement, l'énergie d'annihilation (E_{ann}) peut être obtenu à partir d'un

graphe d'Arrhenius avec la variation de R_{ann} avec la température [14], selon l'expression suivante :

$$R_{ann}(T) = \kappa_0 \exp\left(-\frac{E_{ann}}{k_B T}\right) \quad (V.3)$$

κ_0 dépend du mécanisme physique d'annihilation. Il s'agit ici de déterminer E_{ann} du défaut impliqué dans le phénomène de LID observé sur la plaquette de silicium de type n compensée B-P. Cette valeur sera ensuite comparée avec les données disponibles pour le silicium de type p. La plaquette a tout d'abord été dégradée localement jusqu'à ce que τ_{eff} se stabilise à sa valeur minimum. Partant de cet état dégradé, l'évolution de la durée de vie de vie pour six températures d'annihilation a été mesurée. Les températures d'annihilation varient de 200 à 250°C.

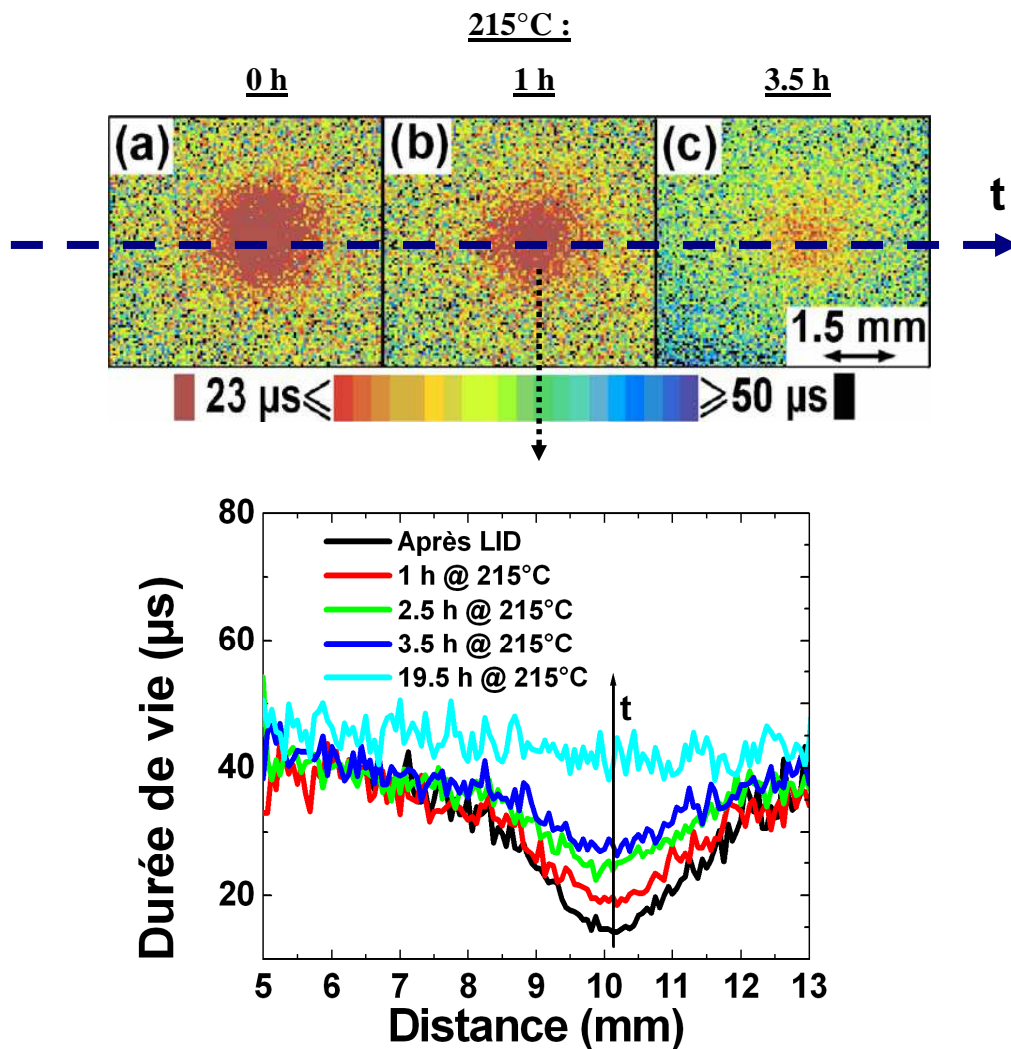


Figure 121 : Haut : Cartographies de durée de vie de la zone dégradée par l'illumination après différents temps d'annihilation à 215°C. Résolution spatiale de 62.5μm. a) Etat complètement dégradé, b) 1h à 215°C, c) 3.5h à 215°C. Bas : Coupes transversales représentant l'évolution de la durée de vie pour différents temps d'annihilation à 215°C de la figure du haut.

La figure n°121 représente les cartographies de la zone dégradée pour différents temps d'annihilation à 215°C. Le rétrécissement de la zone dégradée révèle que le défaut responsable de la LID est annihilé dans cette gamme de température. A partir de l'évolution de τ_{eff} pour chaque température d'annihilation, les valeurs de $R_{\text{ann}}(T)$ ont été calculées en utilisant les équations V.1 et V.2. La variation de R_{ann} avec la température est représentée figure n°122. Il se trouve que R_{ann} suit une loi d'Arrhenius et son énergie d'activation est de $1.7 \text{ eV} \pm 0.2 \text{ eV}$. Cette valeur est en bon accord avec les valeurs de 1.3 et 1.8 eV rapportées dans la littérature [3, 14, 15] concernant l'annihilation des complexes BO_{i2} dans le silicium non compensé de type p. La valeur de 1.8 eV reportée par Schmidt *et al.* [14] a été obtenue à partir de mesures de τ_{eff} à température ambiante après des annihilations successives à haute température. Selon [14], ces cycles en température constituent un inconvénient fondamental à la détermination de E_{ann} qui serait alors plutôt égale à 1.3 eV. Néanmoins la valeur de E_{ann} déterminée ici est très proche de la valeur donnée par [14] en utilisant un protocole similaire. Cela indique que le phénomène de LID observé dans l'échantillon de silicium compensé est dû à l'activation de complexes BO_{i2} . En ce qui concerne la cinétique de dissociation, les valeurs de R_{ann} de cette étude sont environ de quatre ordres de grandeurs inférieures aux valeurs de R_{ann} dans le silicium de type p [14]. En conséquence, κ_0 vaut $1.5 \cdot 10^{14} \text{ s}^{-1}$. En faisant l'hypothèse que ce sont des atomes de bore en position substitutionnelle qui sont impliqués dans le phénomène de LID observé, la faible valeur de κ_0 peut être liée à la diffusion des dimères d'oxygène (O_{i2}). En effet, comme cela a déjà été suggéré par ailleurs, une fois le complexe BO_{i2} dissocié, O_{i2} migre et échappe au champ électrique des atomes de bore [3]. La diffusivité du dimère d'oxygène étant proportionnelle à la concentration en trous [5], la migration du dimère d'oxygène et donc le taux d'annihilation sera plus faible dans le silicium compensé de type n que dans le silicium de type p.

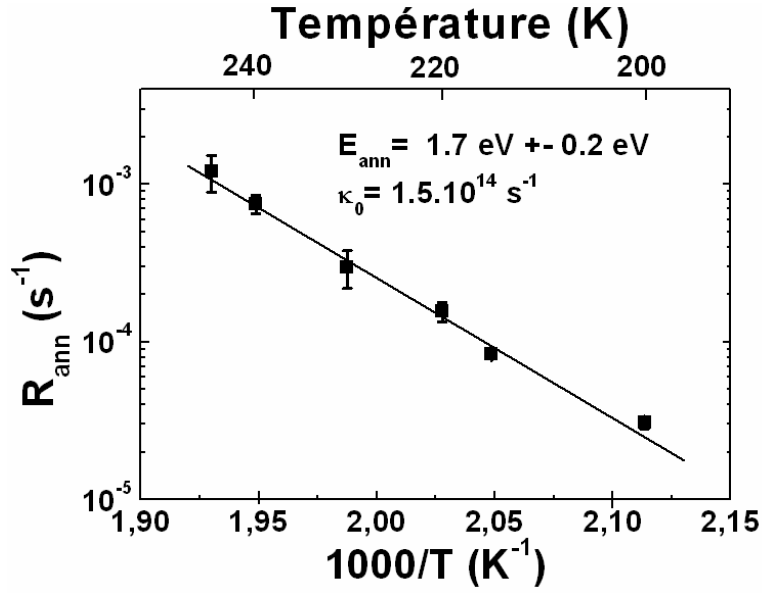


Figure 122 : Graphe d'Arrhenius du taux d'annihilation du défaut.

L'étude de l'activation du défaut a été conduite à différentes températures comprises entre 60°C et 150°C. Pour ce faire, l'échantillon a été placé sous un éclairement correspondant à 1 soleil (0.1 W/cm²) sur une plaque chauffante à ces différentes températures. Puis la cinétique de dégradation de l'échantillon a été suivie en mesurant τ_{eff} de l'échantillon à l'aide de la mesure de durée de vie QssPC pour un niveau d'injection de $2 \times 10^{14} \text{ cm}^{-3}$. Cette fois ci, c'est le taux de génération (R_{gen}) qui a été calculé à partir des valeurs de N^* . Les valeurs de R_{gen} ont été déterminées à partir de :

$$N^*(T, t) = N^*(t \rightarrow \infty)[1 - \exp(-R_{\text{gen}}(T)t)] \quad (\text{V.4})$$

L'énergie de génération (E_{gen}) peut alors être obtenu à partir d'un graphe d'Arrhenius avec la variation de R_{gen} avec la température, selon l'expression suivante :

$$R_{\text{gen}} = \kappa_0 \exp\left(-\frac{E_{\text{gen}}}{k_B T}\right) \quad (\text{V.5})$$

Le taux d'activation du défaut est représenté sur un graphe d'Arrhenius figure n°123. L'étude de la cinétique de dégradation du défaut a conduit à la détermination de $E_{\text{gen}} = 0.4 \text{ eV} \pm 0.1 \text{ eV}$. Ce résultat est à nouveau en bon accord avec les données de la littérature concernant l'activation des complexes BO_{i2} , 0.4 eV et 0.47 eV [3, 5] pour du Si non compensé de type p.

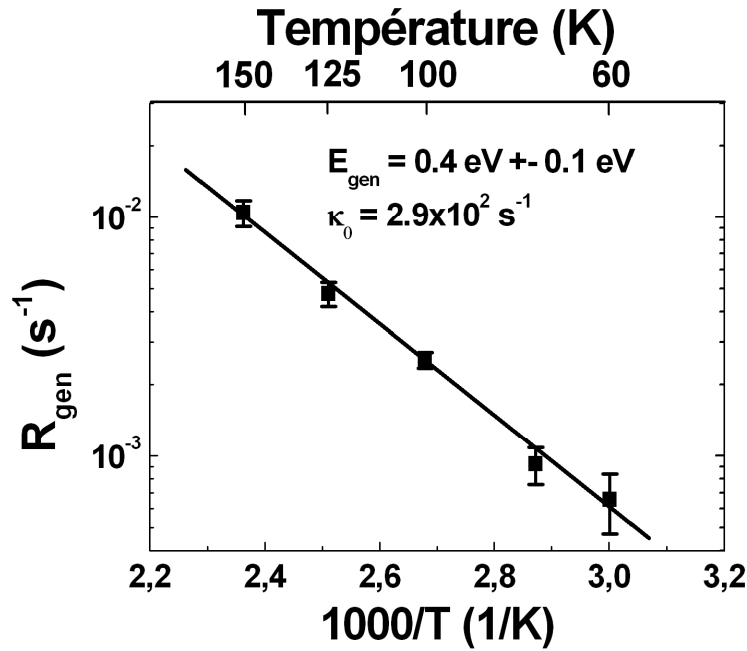


Figure 123 : Graphe d'Arrhenius du taux d'activation du défaut en fonction de la température.

Ces deux résultats montrent qu'une fraction des atomes de bore peut se lier avec des dimères d'oxygène dans du silicium de type n compensé B-P pour former des complexes BO_{i2} . Cependant, la fraction de complexes formés est-elle faible, comme il a été suggéré dans des études récentes [7], ou alors est-elle proche de l'unité ? Pour répondre à cette question, la valeur de τ_{eff} limitée par les complexes BO_{i2} uniquement (τ_{BO}) a été comparée avec la valeur τ_{th_p} (durée de vie après dégradation) donnée par l'expression empirique suivante [16] :

$$\tau_{\text{th}_p} (\mu\text{s}) = 7.675 \times 10^{45} [\text{B}]^{-0.824} \times [\text{O}_i]^{-1.748} \quad (\text{V.6})$$

Cette expression a été obtenue à partir de données sur silicium non-compensé de type p à un niveau d'injection (Δn) égal à $\Delta n = 0.1 \cdot p_0$, p_0 étant la concentration de trous à l'équilibre. Si pour une concentration de bore donnée, la concentration en complexes BO_{i2} formés sous illumination est la même dans le silicium de type n et dans le silicium de type p, il est possible de déterminer la valeur τ_{th_n} dans le silicium de type n pour de forts niveaux d'injection avec l'équation (V.6). Cependant, la détermination de τ_{th_n} n'est pas si simple puisque la dépendance de τ_{BO} avec le niveau d'injection est différente dans le silicium de type p et n. De manière à prendre en compte ce comportement, τ_{th_p} extrait de l'équation (V.6) doit être multiplié par un facteur α , qui peut être calculé à partir de la statistique SRH [17] avec les paramètres recombinant des complexes BO_{i2} [10]. Le résultat de ce calcul est $\alpha = 5.5$. En appliquant l'équation (V.6) aux concentrations en bore et en O_i de la plaquette, puis en

multipliant par α , la valeur de τ_{th_n} obtenue est alors de $\sim 5.4\mu s$. La valeur de τ_{eff} de l'état complètement dégradé de la plaquette est de $12\mu s$ (figure n°120). Puisqu'aucun autre défaut n'est suspecté pour diminuer la durée de vie dans la plaquette compensée, τ_{BO} peut alors être estimée égale à $12\mu s$. Les valeurs de τ_{BO} et de τ_{th_p} sont du même ordre de grandeur, malgré les incertitudes sur les concentrations en O_i et en bore mesurées. Ce résultat signifie que pour le degré de compensation de la plaquette portée à l'étude, l'équation (V.6) multipliée par α peut être raisonnablement transposée au silicium de type n compensé B-P. De plus le fait que la valeur de τ_{BO} mesurée soit en bon accord avec τ_{th_n} (qui considère que tous les atomes de bore sont disponibles pour s'appairer avec les dimères O_{i2}) montre qu'une fraction importante de la concentration totale en bore est disponible pour se lier avec les O_{i2} . Il est à noter que des conclusions similaires ont été obtenues en changeant $[B]$ dans l'équation (V.6) par le dopage net n_0 . En effet τ_{BO} , dépend de n_0 sur silicium de type p [7, 18].

V.1.4 Discussion

Des études effectuées sur silicium compensé de type p ont mis en évidence que les effets de LID sont réduits pour une concentration donnée en bore lorsque le degré de compensation augmente, i. e. lorsque la concentration en phosphore augmente [7, 18]. Cette tendance avait été mise en relation avec l'existence probable de paires BP, qui avaient été observées par analyses FTIR sur du silicium compensé [19]. Notre étude, montrant que les complexes BO_{i2} sont formés dans le silicium compensé de type n, apparaît en contradiction avec ces observations. En effet, l'appariement des atomes de bore avec les atomes de phosphore ne devrait plus laisser d'atome de bore disponible pour que des complexes BO_{i2} puissent se former. Cela suggère que si les paires BP existent, elles sont présentes en de faibles quantités. Cette étude confirme les études effectuées par Macdonald *et al.* [9], basées sur des mesures de mobilité de trous et le point de croisement caractéristique causé par le fer interstitiel dans le silicium compensé. Cette étude confirme également les travaux de Lim *et al.* [20] sur la désactivation des centres BO. Ainsi, cette étude apporte une preuve supplémentaire que les paires BP n'interviennent pas dans la réduction du phénomène de LID dans le silicium compensé. Un récent modèle a été proposé par Voronkov *et al.* [4]. Dans ce modèle, un atome de bore interstitiel (B_i) plutôt qu'un atome de bore substitutionnel (B_s) est responsable du phénomène de LID. Avec ce modèle, la réduction de la LID dans le silicium compensé de type p peut être expliquée. Ce modèle a été transposé au silicium compensé de

type n par Macdonald *et al.* [21], mais en appliquant ce modèle à l'étude menée partie V.1.3 [22], Macdonald a calculé une valeur de $\tau_{BO} = 1$ ms sur notre échantillon compensé. Cela est clairement inconsistant avec la valeur de τ_{BO} de 12 μ s que nous avons mesuré. Plus d'expériences avec une large gamme de dopages net sont donc nécessaires pour mieux comprendre le comportement du défaut dans le silicium compensé de type n.

Puisque les ratios de sections efficaces de capture des électrons par rapport aux trous (σ_n/σ_p) des complexes BO_{i2} est de $\sigma_n/\sigma_p = 9.3$, les complexes seront moins virulents sur silicium de type n que sur silicium de type p en termes de recombinaison des porteurs de charge. La partie suivante présente donc la quantification de la LID au niveau de cellules PV réalisées sur le lingot présenté figure n°119.

V.1.5 Quantification de la LID sur cellules solaires réalisées sur silicium Cz compensé B-P

Les cellules solaires ont été réalisées sur des plaquettes sélectionnées à 7 positions différentes le long du lingot décrit dans la partie précédente. Les dimensions des cellules solaires réalisées sont de 50×50 mm² et 500 μ m d'épaisseur. Le procédé de fabrication utilisé a été décrit chapitre III partie III.2.1.

Le tableau n°19 représente les caractéristiques I(V) des cellules réalisées. Les rendements de conversion obtenus varient de 10.7 % à 14.0 %. Le même procédé de fabrication appliqué à du Cz-Si non compensé de type n conduit à des rendements de conversion de 18.4 % [23]. Ces différences de η avec les résultats obtenus sur Si monocristallin sont probablement dues à une quantité importante d'atomes dopants.

Tableau 19 : Résultats I(V) des cellules solaires réalisées sur le lingot Cz compensé B-P en fonction de la position de la plaquette dans le lingot et du degré de compensation (C_I). Chaque résultat est une moyenne de 3 cellules.

Hauteur du lingot (%)	$C_I =$ $([P]+[B])/([P]-[B])$	V_{co} (mV)	J_{cc} (mA/cm ²)	FF (%)	η (%)
2	11.4	585	24.8	73.5	10.7
30	7.4	606	29.5	73.5	12.8
43	-	606	29.1	72.8	12.9
58	4.3	619	30.4	74.5	14.0
72	-	617	30.4	74.1	13.8
86	3.2	622	29.3	75.0	13.7
99	3.6	621	28.4	74.5	13.2

Le V_{co} augmente progressivement le long du lingot. Cette tendance est probablement due à une augmentation de la densité d'électrons à l'équilibre (n_0), égale à $[P] - [B]$ le long du lingot (cf. équation (IV.1) chapitre IV).

Le J_{cc} semble être le facteur limitant le rendement de conversion parce que les tendances de J_{cc} et de η sont les mêmes le long du lingot. J_{cc} est le plus faible aux endroits où les valeurs de durée de vie initiales sont les plus faibles, c'est-à-dire dans la première et la dernière fraction cristallisée du lingot. Les FF sont relativement faibles, aux alentours de 74% à cause d'une résistance série élevée du dispositif.

Des tests de LID ont été réalisés sur les cellules fabriquées. Les cellules soumises aux expériences de LID ont été sélectionnées à 5 positions différentes sur la hauteur du lingot. Pour les tests de LID, les cellules ont été placées sous illumination à une intensité équivalente à 2 soleils (0.2 W/cm²) à 50 °C au minimum 60 heures.

La figure n°124 présente les pertes en J_{cc} , V_{co} , et η après dégradation des cellules sous illumination. Dans les parties du lingot où les pertes en η sont les plus importantes on constate des pertes de FF (jusqu'à 3% : cf. tableau n°20) entre chaque mesure. C'est pourquoi la figure n°125 représente les variations de η avec des FF constants entre chaque mesure. Comme représenté figure n°125, la dégradation en termes de η ne dépasse jamais 0.4% absolu (4% relatif) tandis que sur silicium Cz de type p dopé au bore, la dégradation peut aller jusqu'à 10% relatif. Le J_{cc} semble le plus affecté aux endroits du lingot où les « τ » initiales sont les plus faibles, c'est-à-dire sur la première et la dernière partie cristallisée du lingot. ΔV_{co} a

également une dépendance avec la position du lingot, c'est-à-dire les parties les plus compensées du lingot correspondent aux chutes les plus importantes en V_{co} .

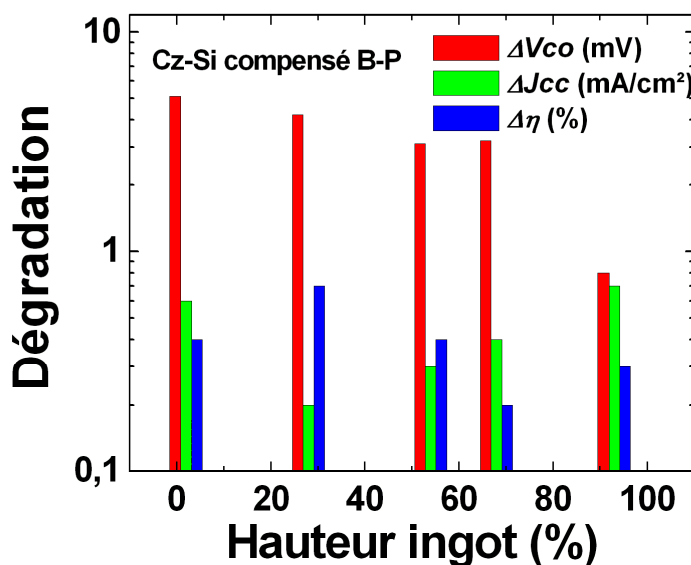


Figure 124 : Pertes en V_{co} , J_{cc} et η en fonction de la position du lingot.

Tableau 20 : Caractéristiques I(V) avant et après dégradation sous éclairement de cellules prises à différentes positions du lingot.

	Hauteur du lingot (%)	V_{co} (mV)	J_{cc} (mA/cm ²)	FF (%)	η (%)
Avant dégradation	30	606	29.5	73.5	12.8
	58	619	30.4	74.5	14.0
	72	617	30.4	75.0	13.8
Après dégradation	30	601	28.8	70.5	12.2
	58	616	30.0	71.8	13.2
	72	614	30.2	74.8	13.6

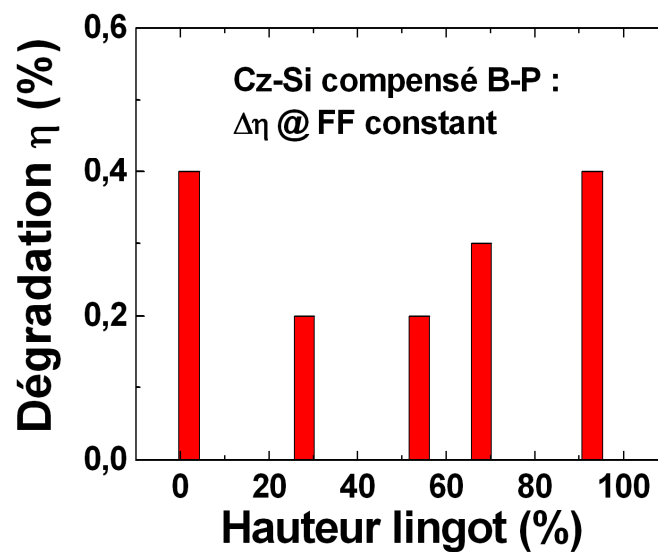


Figure 125 : Pertes en η en fonction de la position dans le lingot, considérant des FF constants avant et après les expériences de LID.

Un point important qu'il faut souligner concerne le temps de dégradation des cellules solaires sous éclairement : Ce temps est-il suffisant pour une formation complète des complexes BO_{i2} ? Pour répondre à cette question, il faut calculer la constante de temps associée à la cinétique de LID dans le matériau étudié. Ceci peut être fait en adaptant le modèle de Palmer [5] (décrivant la cinétique de LID dans le silicium de type p) au silicium de type n, et en utilisant les mesures de durée de vie présentées précédemment (tableau n°17). En appliquant le modèle de Palmer (dans lequel sont entrés la concentration de trous estimée par des simulations PC1D et la valeur de $[B]$ mesurée), il est possible de déterminer le taux de génération (R_{gen}) du complexe pour une cellule solaire prise à 30% de la hauteur du lingot. L'application numérique donne un $R_{\text{gen}}(50^\circ\text{C}) \sim 10^{-5} \text{ s}^{-1}$. La constante de temps $\tau_{\text{gen}} (50^\circ\text{C})$ donne donc $1/R_{\text{gen}} \sim 26$ heures. Ainsi la dégradation de la cellule solaire peut être considérée comme complète à $3 \times \tau_{\text{gen}}$: environ 80 heures.

Il est également possible d'avoir une estimation de τ_{gen} en utilisant les mesures répétées de τ présentées en figure n°120. En effet, la constante de temps de cette dégradation est d'environ 17000 s. Cependant, lors de ces expériences de dégradation l'illumination n'était pas constante : la mesure $\mu\text{W-PCD}$ utilise une impulsion laser d'une durée de $200 \times 10^{-9} \text{ s}$ et le temps entre chaque nouvelle impulsion laser a été fixée à $400 \times 10^{-6} \text{ s}$. Ainsi, la constante de temps réelle de cette dégradation est de 8.5 s. La puissance de chaque impulsion laser étant environ de 16500 soleils (1650 W/cm^2), cette constante de temps correspond à une

concentration de trous d'environ $3 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$ dans le volume du matériau (estimée à partir de simulations PC1D). Sous 1 soleil d'illumination (0.1 W/cm^2), dans la cellule solaire, la concentration de trous est estimée à $3.4 \times 10^{13} \text{ cm}^{-3}$. Il est donc possible d'estimer la constante de temps sous 1 soleil à 25°C . Cette constante de temps a été trouvée égale à environ 23 heures.

Ainsi les constantes de temps (déterminées respectivement à 50°C puis à 25°C par deux méthodes différentes) concordent. Cela montre que les conditions expérimentales utilisées pour effectuer la dégradation des cellules solaires (60 heures minimum à 2 soleils à 50°C) étaient suffisantes pour atteindre une dégradation quasi-complète des cellules.

V.1.6 Quantification de la LID sur cellules solaires réalisées sur silicium purifié par voie métallurgique

La partie précédente montrait des chutes de rendement de conversion de 0.4 % en considérant des FF constants avant et après illumination pour des cellules solaires réalisées sur un lingot de silicium de type n Cz compensé B-P. Il est intéressant de constater que les concentrations en bore et en phosphore le long de ce lingot (figure n°119) sont similaires à celles du lingot *SoG_M-Si (n)* présenté chapitre III dont les cellules PV ont été réalisées chapitre IV. Les concentrations en oxygène interstitiel sur le lingot *SoG_M-Si (n)* sont données figure n°126, elles sont inférieures au lingot Cz compensé B-P (figure n°119), cela doit être lié à la technique de cristallisation. De ce fait, la dégradation sous illumination induite par la formation de complexes BO_{i2} pour les cellules réalisées sur le lingot *SoG_M-Si (n)* sera probablement moins importante que pour le lingot Cz compensé B-P.

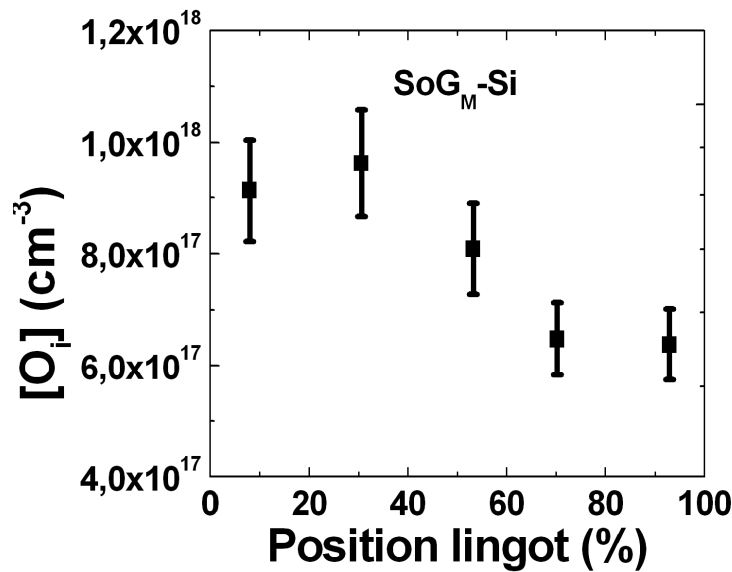


Figure 126 : Variation de la concentration en oxygène interstitiel en fonction de la position de la plaquette dans le lingot $\text{SoG}_M\text{-Si}$ (n).

Différentes cellules PV réalisées sur le lingot $\text{SoG}_M\text{-Si}$ (n) ont été placées sous illumination (1 soleil, 60 °C pour au moins 400000 s) de manière à quantifier l'impact de l'activation des complexes BO_{i2} sur les performances des cellules. Les essais de dégradation des cellules sous illumination ne montrent pas de tendance en fonction de la position dans le lingot (i. e. résistivité : figure n°127). Pour les cellules ayant subi une dégradation, l'amplitude de la dégradation n'excède pas 0.1 %.

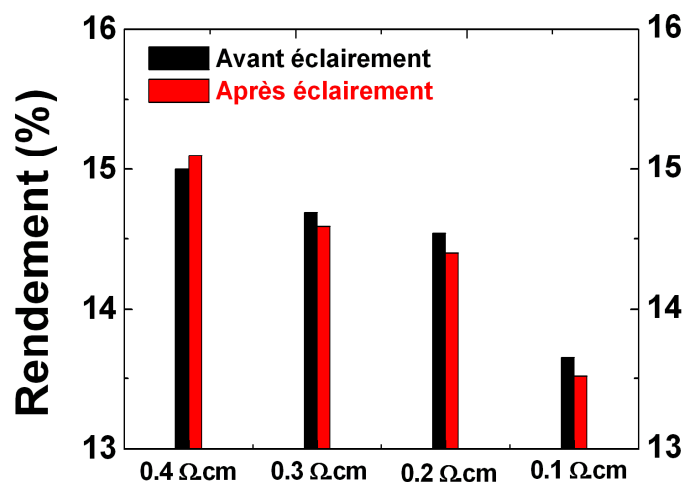


Figure 127 : Evolution du rendement de conversion de cellules PV issues du lingot $\text{SoG}_M\text{-Si}$ (n) ($\rho = 0.1, 0.2, 0.3$ et $0.4 \Omega\cdot\text{cm}$) avant et après illumination.

Le tableau n°21 donne les caractéristiques I(V) pour une cellule à 5 % de la hauteur du lingot ($\rho=0.4 \text{ } \Omega\cdot\text{cm}$). Cette cellule présente une légère augmentation du rendement de conversion avant et après illumination, en raison d'une augmentation en V_{co} et du FF.

Tableau 21 : Caractéristiques I(V) de la cellule PV présentant une résistivité initiale de $0.4 \text{ } \Omega\cdot\text{cm}$. Avant et après illumination.

	$J_{cc} [\text{mA}/\text{cm}^2]$	$V_{co} [\text{mV}]$	FF [%]	η [%]
Avant illumination	32.2	616.1	75.5	15.0
Après illumination	32.2	617.1	75.8	15.1

L'augmentation en V_{co} de la cellule présentée tableau n°21 au cours du temps a été suivie (figure n°128). Cette augmentation en V_{co} a été observée pour plusieurs cellules réalisées sur le lingot *SoG_M-Si (n)*. La figure n°128 représente également l'évolution du V_{co} au cours du temps pour une cellule de référence réalisée sur une plaquette de silicium FZ de type n, ainsi que pour une cellule PV réalisée par Veschetti *et al.* [25] sur une plaquette d'un lingot de type n purifié par voie métallurgique. Aucune variation n'est observée pour la cellule de référence signifiant que l'architecture de cellule n'est pas responsable des variations de V_{co} . La tendance en V_{co} de la cellule réalisée sur le lingot *SoG_M-Si (n)* est différente de celle mesurée par Veschetti *et al.* malgré un procédé de fabrication identique. Voronkov *et al.* [4], propose qu'un atome de bore interstitiel plutôt qu'un atome de bore substitutionnel qui est responsable de la dégradation induite par les complexes BO_{i2} . Les atomes de bore interstitiel sont formés lors de la cristallisation du lingot par un mécanisme de « kick-out » et leur concentration est alors directement proportionnelle à n_0 . La plaquette *SoG_M-Si (n)* présente un $n_0 \sim 3.10^{14} \text{ cm}^{-3}$ (chapitre III) alors que la plaquette de Veschetti présente un $n_0 \sim 4.10^{16} \text{ cm}^{-3}$. Ainsi la cellule issue du lingot *SoG_M-Si (n)* contient une quantité moins importante d'atomes de bore en position interstitielle que la cellule de Veschetti. L'hypothèse de Voronkov permet alors d'expliquer la dégradation sous éclairement observée pour la cellule de Veschetti. Des études sont néanmoins nécessaires pour expliquer l'augmentation en V_{co} de la cellule *SoG_M-Si (n)*.

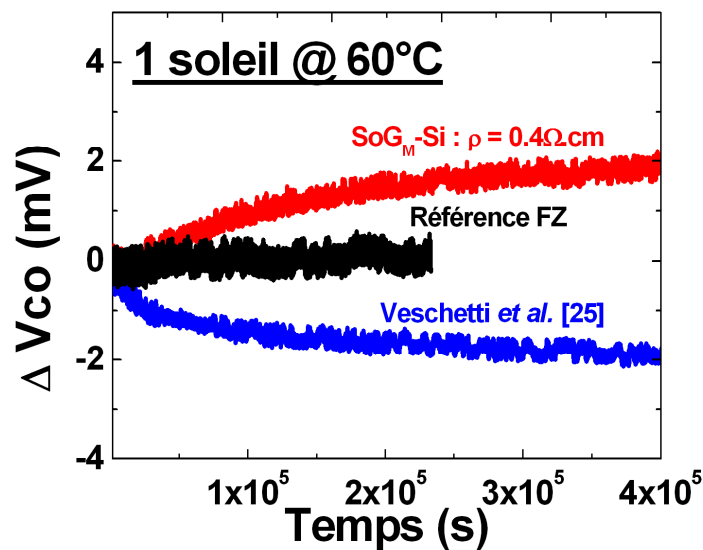


Figure 128 : Evolution du V_{co} au cours du temps pour 3 cellules PV sous une illumination de 1 soleil à 60°C. Courbe rouge : cellule réalisée sur le lingot SoG_M-Si (n). Courbe noire : cellule réalisée sur une plaquette de silicium monocristallin FZ de type n . Courbe bleue : cellule réalisée par Veschetti *et al.* [25] sur un lingot de silicium purifié par voie métallurgique.

V.1.7 Bilan de l'étude de la dégradation sous éclairement

Cette partie concernant la dégradation sous éclairement sur silicium de type n compensé B-P met en évidence que le matériau est sujet à la dégradation sous éclairement par l'activation de complexes BO_{i2} . Cependant, la dégradation sous éclairement au niveau de la cellule PV est moins marquée que sur silicium de type p (cas du silicium Cz). Lors de l'étude du comportement sous illumination des cellules PV sur silicium purifié par voie métallurgique, cette dégradation apparaît presque inexistante quelle que soit la position de la plaquette dans le lingot, contrairement aux cellules réalisées sur silicium de type p purifié par voie métallurgique qui peuvent présenter des chutes de rendement de conversion de l'ordre de 1 % absolu. Cependant, il faut noter que des efforts de recherche se concentrent actuellement sur la réduction de la dégradation sous éclairement sur silicium de type p .

Les cellules réalisées sur le lingot SoG_M-Si (n) présentent une amélioration de la tension de circuit-ouvert lorsqu'elles sont placées sous illumination et ce point nécessite d'être approfondi pour être mieux compris.

V.2 Comportement des cellules dans des conditions variées d'éclairement et de température

V.2.1 Variation des performances des cellules PV avec l'éclairement

Le silicium de type n présente une propriété intéressante par rapport au silicium de type p, qui est la faible dépendance de la durée de vie des porteurs de charge en fonction du niveau d'injection [26]. En d'autres termes, on pourrait s'attendre à ce que les performances d'une cellule de type n soient supérieures à une cellule de type p lorsque l'éclairement varie. Néanmoins, ces observations sont données pour un matériau brut et non pour une cellule complète qui comporte deux zones dopées pour former la jonction p/n. Le J_{cc} est un paramètre intéressant à analyser lorsque des essais à éclairement variable sont effectués. L'expression de la densité de photocourant J_{ph} (qui en première estimation est égale au J_{cc}) est donnée par [27] :

$$J_{ph} = \frac{\Delta n \times q \times W_{cellule}}{\tau_{eff}} \quad (V.7)$$

Avec Δn le niveau d'injection, q la charge élémentaire, $W_{cellule}$ l'épaisseur de la cellule et τ_{eff} la durée de vie effective des porteurs de charge. Puisque τ_{eff} est indépendant de Δn au niveau de la plaquette pour le silicium de type n, l'allure du J_{cc} en fonction de l'éclairement devrait être différente pour les cellules de type n et de type p. Différentes cellules ont alors été placées sur un banc à éclairement variable (0.3 – 1 soleil : 300 – 1000 W/m²) et les caractéristiques I(V) ont alors été mesurées. La figure n°129 représente l'évolution du courant de court-circuit en fonction de l'éclairement pour différentes cellules de type n (référence monocristalline FZ, *mc-Si EG (n)*, *mc-Si EG-B-P (n)*, *SoG_M-Si (n)* décrits chapitre III) et de type p (référence monocristalline FZ et *SoG_M-Si* purifiée par voie métallurgique). Les caractéristiques I(V) des cellules sont présentées tableau n°22. Les différences de pentes observées pour les cellules mesurées sont normales car les cellules présentent des courants de court-circuit variables à 1 soleil. Quel que soit le type de cellule mesurée, le J_{cc} varie linéairement ($R^2 = 0.999$) en fonction de l'éclairement.

Tableau 22 : Caractéristiques I(V) des cellules portées à l'étude pour évaluer l'influence de l'éclairement sur leurs performances.

Substrat	Nom	V_{co} (mV)	J_{cc} (mA/cm ²)	FF (%)	η (%)
Type n	Ref mono FZ	626	37.9	76.6	18.2
	mc-Si EG	605	33.9	74.2	15.3
	mc-Si EG-B-P	624	29.8	77.5	14.4
	SoG _M -Si	635	29.2	75.5	14.0
Type p	Ref mono FZ	624	35.0	78.3	17.1
	SoG _M -Si	613	27.4	74.6	12.6

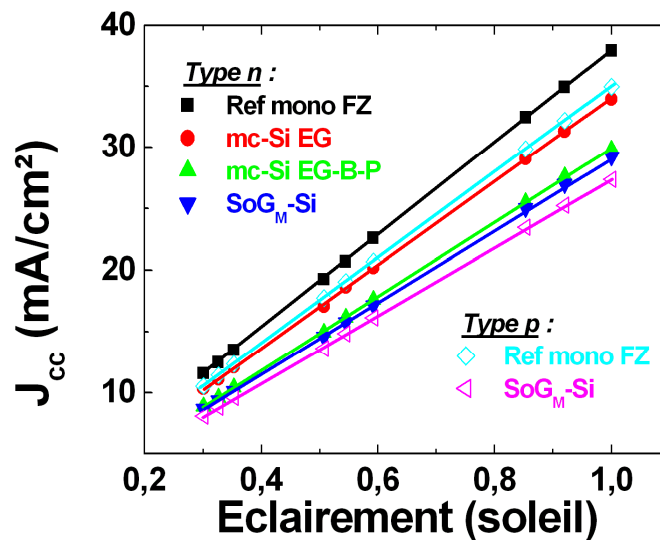


Figure 129 : Evolution du courant de court-circuit en fonction de l'éclairement pour différentes cellules de type p et de type n de différentes qualités électronique. Pour toutes les droites représentées, le coefficient de corrélation linéaire $R^2 = 0.999$.

La figure n°130 présente la pente du courant de court-circuit déterminée à partir des courbes de la figure n°129 en fonction du courant de court-circuit. La courbe attendue correspond au dJ_{cc}/dE en considérant que la courbe passe par l'origine. On constate que plus le courant de court-circuit est faible : typiquement le cas des cellules SoG_M-Si, plus la pente est élevée par rapport à la courbe attendue. Au passage, il n'y a pas de différence entre les cellules sur silicium type n et silicium type p puisque tous les points (courbe expérimentale) sont alignés. On peut noter que les cellules fabriquées sur silicium SoG_M-Si sont légèrement moins performantes à éclaircissement variable, mais cette observation est à modérer. En effet, des filtres en matière plastique ont été placés entre la source lumineuse et la cellule pour faire varier

l'éclairement et ceux-ci absorbent les photons UV. Or les cellules à faibles J_{cc} présentent des longueurs de diffusion réduites et seront donc plus sensibles à la diminution des photons UV.

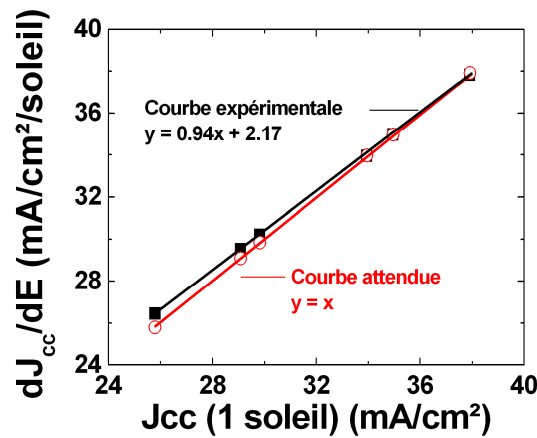


Figure 130 : Evolution de la pente du courant de court-circuit en fonction du courant de court-circuit pour différentes cellules de type n et de type p.

Avec cette étude, il n'a donc pas été possible de vérifier de différence de comportement sous éclairement variable des cellules de type n par rapport aux cellules de type p.

La figure n°131 représente l'évolution de la durée de vie effective en fonction du niveau d'injection sur des cellules finies de type n et de type p. On peut voir que la durée de vie effective mesurée sur la cellule SoG_M-Si (n) varie du même ordre de grandeur que pour la cellule SoG_M-Si (p). Cette mesure permet d'appuyer un peu plus la conclusion précédente ; si l'indépendance la durée de vie des porteurs de charge sur silicium de type n est valable au niveau de la plaquette, il convient d'étudier cela au niveau de la cellule finie.

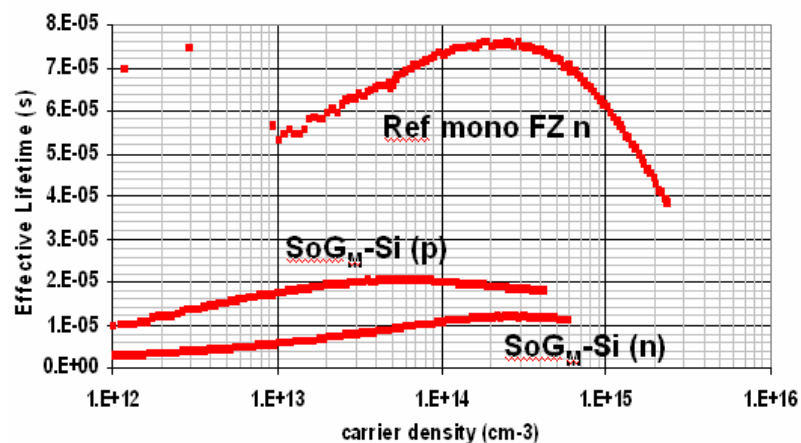


Figure 131 : Dépendance de la durée de vie effective des porteurs de charge en fonction du niveau d'injection pour différentes cellules PV de type n (mono FZ et SoG_M-Si) et une cellule réalisée sur SoG_M-Si (p).

Des études complémentaires nécessitent cependant d'être effectuées à des conditions d'éclairage plus faibles telles que < 0.1 soleil.

La partie qui suit présente le comportement des cellules PV réalisées sous des conditions de température variable.

V.2.2 Variation des performances des cellules PV avec la température

Sunpower par exemple [29] élabore des cellules PV présentant un coefficient en température réduit ($-1.87 \text{ mV}/^{\circ}\text{C}$) par rapport aux cellules conventionnelles de type p ($-2.2 \text{ mV}/^{\circ}\text{C}$) et ce point constitue un véritable argument de vente pour leurs cellules. Il convient donc d'étudier ce paramètre sur les cellules qui ont été élaborées dans le cadre de ce travail de thèse.

Pour les essais à température variable, différentes cellules de type p et de type n ont été qualifiées à une intensité lumineuse de 1 soleil, correspondant à $1000 \text{ W}/\text{m}^2$. Les cellules ont été mesurées pour des températures variant de 15°C à 55°C .

Dans cette étude, c'est le V_{co} qui est le principal facteur limitant le rendement de conversion. La figure n°132 représente l'évolution du V_{co} en fonction de la température pour différentes cellules de type n et de type p. La décroissance du V_{co} est linéaire et les coefficients dV_{co}/dT ($R^2 \geq 0.999$) sont représentés figure n°133.

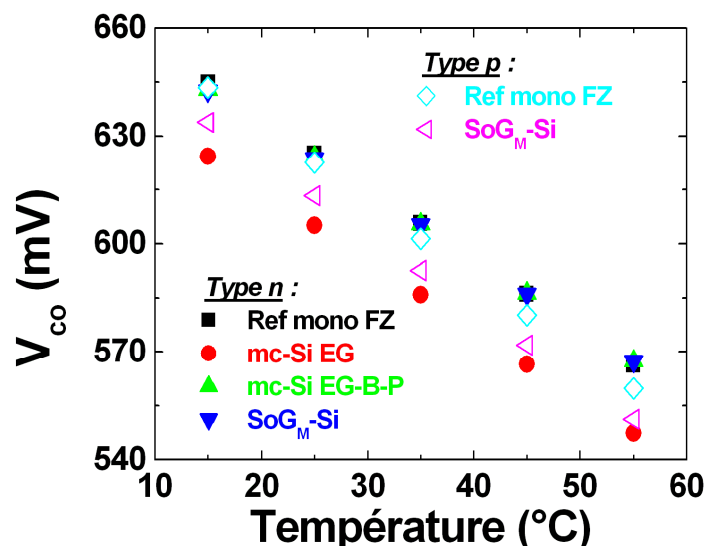


Figure 132 : Evolution de la tension de circuit-ouvert en fonction de la température pour différentes cellules de type n et de type p.

Quelques rappels sont nécessaires à ce stade pour mieux comprendre les valeurs de dV_{co}/dT obtenues [28].

Pour une jonction p/n idéale :

$$V_{co} = \frac{kT}{q} \ln \left(\frac{I_{sc}}{I_0} + 1 \right) \quad (V.8)$$

Cette expression avait été présentée chapitre III. I_0 représente le courant de saturation et peut s'exprimer en fonction de la largeur de la bande interdite à 0K et de la température :

$$I_0 = AT^\gamma \exp \left(-\frac{E_{g0}}{kT} \right) \quad (V.9)$$

A est un paramètre qui dépend de la température pris égal à 1 et γ est un paramètre incluant la dépendance en température pour la détermination de I_0 . En dérivant l'expression du courant de court-circuit :

$$I_{sc} = I_0 \times \exp \left(\frac{qV_{co}}{kT} - 1 \right) \quad (V.10)$$

Et en utilisant quelques simplifications [28], l'expression dV_{co}/dT est la suivante :

$$\frac{dV_{co}}{dT} = -\frac{(V_{g0} - V_{co} + \gamma(kT/q))}{T} \quad (V.11)$$

Ainsi, en prenant $\gamma = 3$, $V_{g0} = 1.169 \text{ V} = E_{g0}/q$ (E_{g0} = largeur de la bande interdite à 0K) et un $V_{co} = 630 \text{ mV}$ pour une température de 300K, $dV_{co}/dT = -2.05 \text{ mV/K}$. On peut alors voir dans la figure n°133 que les valeurs mesurées sur les cellules de type p correspondent à cette valeur. En ce qui concerne les cellules de type n, les pentes sont inférieures à celles des cellules de type p d'environ 0.1 mV/K en valeur absolu. Cela correspondrait à une valeur de $\gamma \approx 2$ et en effet, la valeur de γ [28] se situe dans l'intervalle 1 – 4.

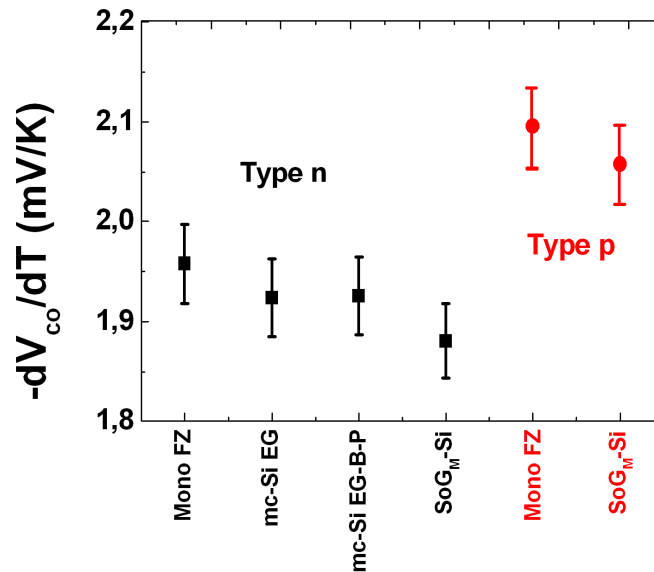


Figure 133 : Pentas de $V_{co}(T)$ pour différentes cellules PV réalisées sur silicium de type n et de type p.

Les coefficients en température mesurés sur les cellules de type n constituent donc un avantage pour son utilisation dans les applications PV. Les coefficients en température mesurés ne diffèrent pas selon le type de substrat (EG-Si ou SoG_M-Si).

Sunpower [29] mesure également des coefficients en température réduits et cela s'explique par le fait qu'ils obtiennent des V_{co} élevés de ~ 667 mV sur leurs cellules (cf. formule V.11).

V.3 Comportement des cellules en inverse, tension de claquage

La caractéristique inverse d'une cellule PV est un point particulièrement important, puisqu'elle permet de remonter à la tension de claquage (V_{bd} = « breakdown voltage »). Dans un module PV, une partie des cellules est reliée en série et une autre partie est reliée en parallèle. Les cellules PV connectées en série vont alors fonctionner avec le même courant (celui de la cellule la moins performante). Si une cellule est ombragée (feuille d'arbre, oiseau, branche d'arbre, etc...), elle va se polariser en inverse et se transforme en charge pour les cellules voisines. Si la polarisation inverse devient trop importante, il peut alors y avoir claquage de la jonction. La chaîne de cellules reliée en série à la cellule claquée ne contribue alors plus au fonctionnement du module PV.

Des diodes « by-pass » permettent de remédier à ce problème ; elles servent à dévier le courant lorsqu'une cellule est ombragée. L'idéal serait de mettre une diode « by-pass » par

cellule, cependant les limitations pratiques (câblage et connectique compliqués, temps d'assemblage, coût) font qu'une seule diode pour une rangée de 18 cellules est utilisée. Il faut alors que chaque cellule du module présente des tensions de claquage $< -12V$. C'est pourquoi cette partie s'intéresse au comportement des cellules lorsqu'elles sont polarisées en inverse.

V.3.1 Mécanismes physiques intervenant lors du claquage

Deux mécanismes physiques peuvent intervenir lors du claquage d'une jonction p/n [31] :

- L'ionisation par impact ou multiplication par avalanche
- Le « tunnelling » quantique ou effet Zener

Ces deux effets sont dépendants du dopage du substrat, comme l'illustre la figure n°134. La multiplication par avalanche est prédominante pour de faibles valeurs de dopage, tandis que l'effet Zener apparait pour des dopages de substrat plus élevés.

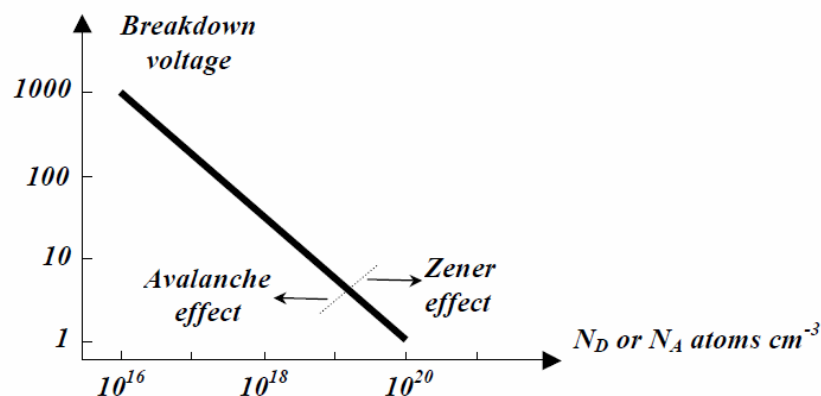


Figure 134 : Mécanisme physique de claquage intervenant en fonction du dopage du substrat [32].

V.3.1.1 L'effet d'avalanche

Considérons un champ électrique (F) appliqué à la jonction p/n qui induit une forte courbure de bandes (figure n°135). L'électron (1) est accéléré ($1 \rightarrow 2$). Lorsqu'il a suffisamment d'énergie et de moment, il entre en collision avec un atome pour exciter un électron de la bande de valence ($4 \rightarrow 3$) en donnant son énergie ($2 \rightarrow 3$). Deux électrons sont accélérés à présent ($3 \rightarrow 5$). Ce phénomène peut se répéter plusieurs fois : c'est l'effet d'avalanche.

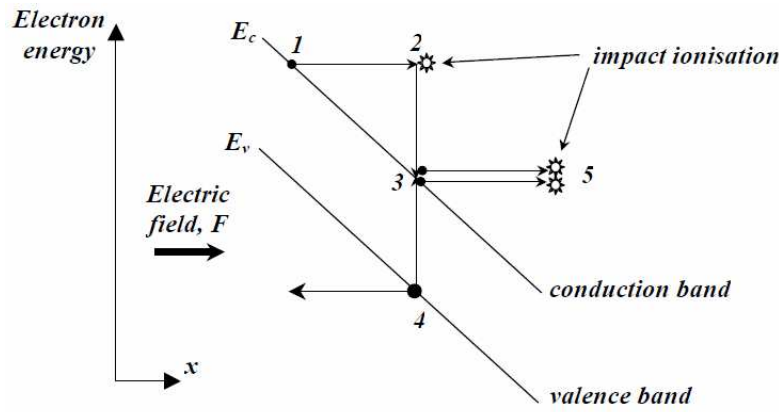


Figure 135 : Schéma représentant l'effet d'avalanche [32]

L'effet d'avalanche engendre une multiplication des porteurs dans la zone de charge d'espace et peut être défini par [33] :

$$1 - \frac{1}{M} = \int_0^{W_{ZCE}} \alpha_p \exp\left(-\int_0^x (\alpha_p - \alpha_n).dx'\right) dx \text{ pour une jonction } n^+p \text{ (V.12)}$$

$$1 - \frac{1}{M} = \int_0^{W_{ZCE}} \alpha_n \exp\left(-\int_x^{W_{ZCE}} (\alpha_p - \alpha_n).dx'\right) dx \text{ pour une jonction } p^+n \text{ (V.13)}$$

W_{ZCE} représente la largeur de la ZCE, α_n et α_p sont les coefficients d'ionisation par impact pour les électrons et les trous. M est le « facteur de multiplication » et le claquage de la jonction intervient lorsque $M \rightarrow \infty$. Les coefficients d'ionisation par impact pour les électrons et pour les trous sont représentés figure n°136. Puisque le courant inverse dans les cellules de type n - type p - est un courant d'électrons - de trous -, et que $\alpha_n > \alpha_p$, alors le claquage de la jonction devrait intervenir plus tôt pour les cellules à base de silicium de type n que les cellules à base de silicium de type p. Cependant, S. Dubois *et al.* [34] ont montré, en résolvant les équations V.12 et V.13 que le claquage devrait intervenir pour des tensions identiques dans les cellules de type n et dans le silicium de type p. Cette étude a été confirmée expérimentalement par Dubois sur des cellules de silicium de type n et de type p élaborées suivant un procédé de fabrication identique.

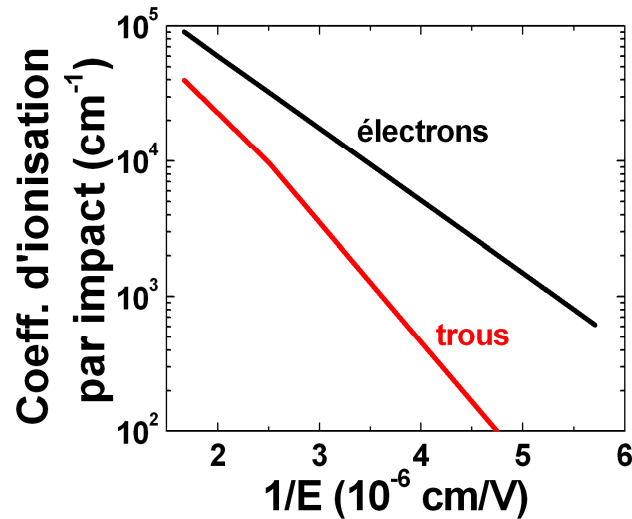


Figure 136 : Evolution des coefficients d'ionisation par impact pour les électrons et les trous en fonction du champ électrique.

V.3.1.2 L'effet Zener

Dans les matériaux fortement dopés, l'épaisseur de la zone de charge d'espace devient suffisamment fine pour qu'il y ait une probabilité importante que des porteurs de charge puissent traverser la zone de charge d'espace par effet tunnel (figure n°137). L'effet tunnel nécessite une énergie constante des porteurs de charge (électrons), i. e. état (A) rempli, état (B) vide.

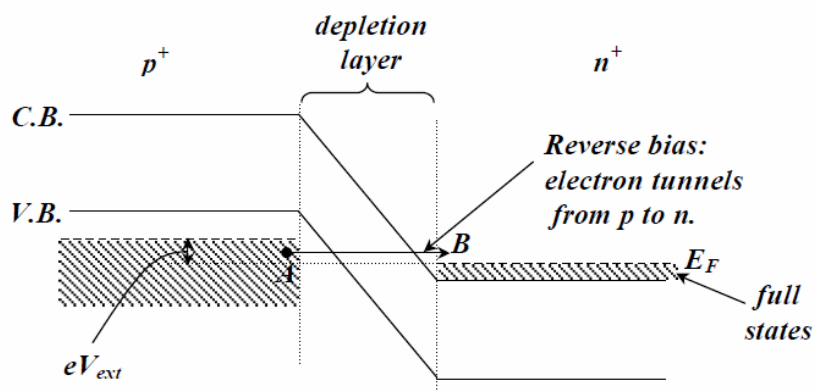


Figure 137 : Schéma représentant l'effet Zener [32]

V.3.2 Identification du mécanisme de claquage sur les cellules du lingot $SoG_M-Si(n)$

C'est à partir des mesures de caractéristiques inverses en fonction de la température qu'il est possible de connaître mécanisme physique induisant le claquage sur la cellule PV. En effet, la formule suivante [35] permet de déterminer β , le coefficient thermique de la tension de claquage :

$$V_{bd} = V_0(1 + \beta(T - T_0)) \quad (V.14)$$

V_0 est la tension de claquage à la température ambiante : T_0 .

- $\beta > 0$: claquage par avalanche.
- $\beta < 0$: claquage par effet Zener.

La figure n° 138 représente l'évolution de la caractéristique $I(V)$ inverse en fonction de la température pour une cellule PV du lingot $SoG_M-Si(n)$. On peut alors constater qu'avec l'augmentation de la température, la tension de claquage augmente. Le mécanisme physique responsable du claquage dans les cellules réalisées est régi par de l'**avalanche**.

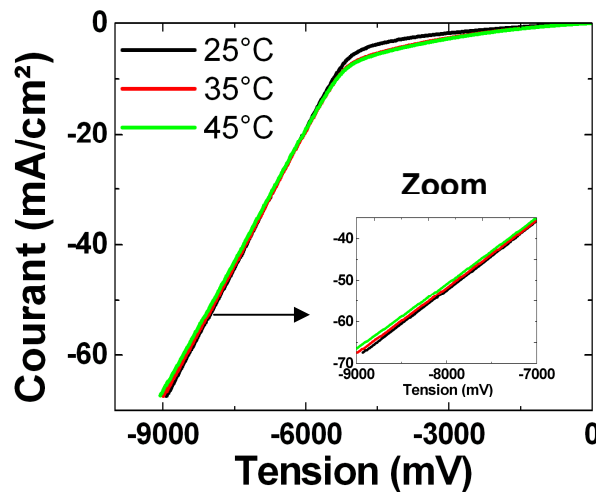


Figure 138 : Evolution de la caractéristique $I(V)$ inverse en fonction de la température pour une cellule PV du lingot $SoG_M-Si(n)$.

Les coefficients thermiques β pour des cellules prises à différentes hauteurs du lingot $SoG_M-Si(n)$ sont représentés figure n° 139. Il est intéressant de constater que tous les coefficients β mesurés sont positifs. Cela signifie que pour les cellules portées à l'étude, le phénomène d'avalanche est responsable du claquage. Il faut également remarquer la tendance

du coefficient β en fonction du dopage net du substrat. Il augmente en fonction du dopage net puis diminue brutalement lorsque le dopage net devient trop important. En effet, les dopages net élevés, induisent ainsi une zone de charge d'espace plus étroite qui pourrait alors favoriser l'effet Zener.

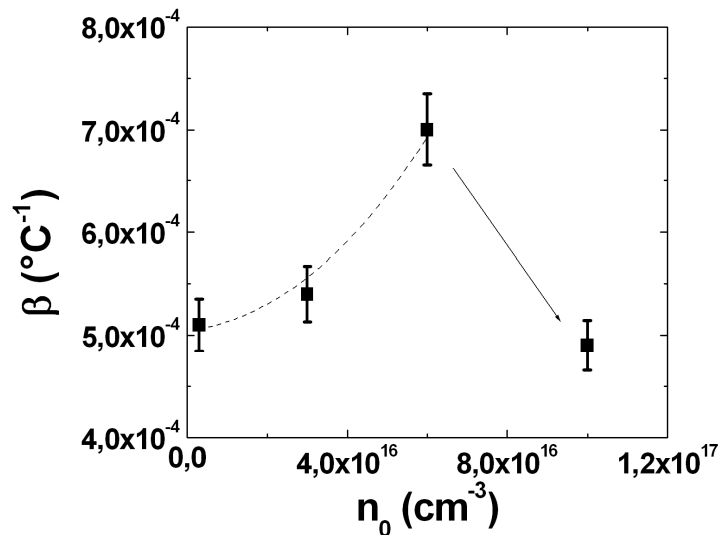


Figure 139 : Evolution du coefficient thermique en fonction du dopage net pour différentes cellules réalisées sur le lingot *SoG_M-Si (n)*.

V.3.3 Influence du dopage net sur les caractéristiques inverses

La figure n°140 représente les caractéristiques inverses pour différentes cellules du lingot *SoG_M-Si (n)* de différentes résistivités (i. e. dopage net). La caractéristique inverse se décompose en deux parties :

- le « soft breakdown » principalement relié au shunt de la cellule et pouvant favoriser l'apparition du « hard-breakdown » [36].
- le « hard-breakdown » où se produit le phénomène d'avalanche et / ou l'effet Zener et conduit au claquage de la cellule si le courant inverse devient trop élevé.

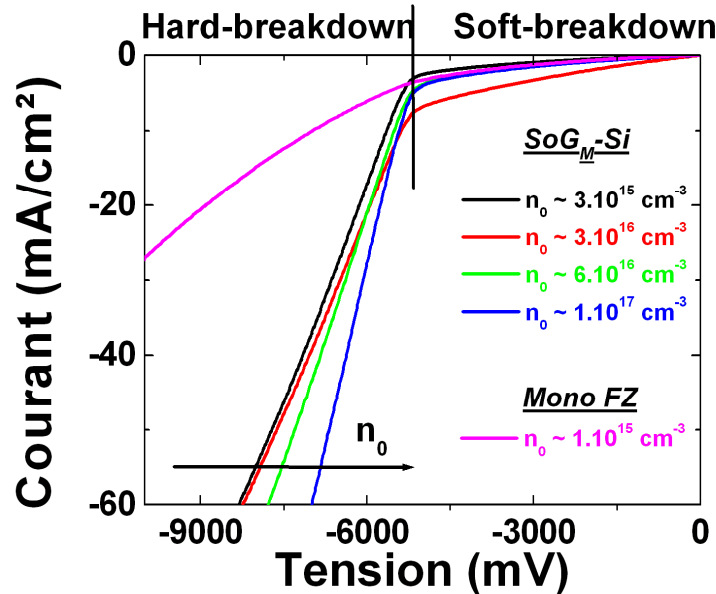


Figure 140 : Evolution des caractéristiques inverses pour différentes cellules réalisées sur le lingot SoG_M-Si (n). Est aussi représentée la caractéristique inverse d'une cellule monocristalline (rose).

Il apparait que les cellules fabriquées sur le lingot SoG_M-Si (n) présentent des caractéristiques inverses médiocres par rapport à une cellule monocristalline lors du « hard-breakdown ». Les tensions de claquage seront alors plus faibles et le caractère multicristallin ne semble pas impliqué puisque des caractéristiques inverses similaires aux cellules monocristallines sont obtenues sur mc-Si EG non compensé ($n_0 = 1.10^{15} \text{ cm}^{-3}$).

Il apparait aussi que les caractéristiques inverses dépendent du dopage net (n_0). Plus la valeur de n_0 est élevée, plus la pente de la caractéristique inverse lors du « hard-breakdown » est élevée. Cette tendance peut s'expliquer par le fait que plus le dopage net devient important et plus la largeur de la zone de charge devient étroite et le champ électrique intense, ce qui favorise l'effet d'avalanche et / ou l'effet Zener.

Un résultat important de cette étude du comportement inverse est que les cellules réalisées sur le lingot SoG_M-Si (n) présentent des caractéristiques inverses incompatibles avec la mise en module standard, puisque le claquage intervient pour des tensions faibles ($V_{bd} @ -10A \approx -6V$). Ainsi lors de la mise en module des cellules, il faudra diminuer le nombre de cellules par diode « by-pass ». Cependant, cette remarque ne prend pas en compte les ajustements du procédé de fabrication qui permettraient d'augmenter les faibles tensions de claquage mesurées sur les cellules. Des efforts de recherche se concentrent actuellement sur ce point, tant sur cellules réalisées sur silicium purifié par voie métallurgique de type n que de type p.

V.4 Conclusion du chapitre V

L'étude de la dégradation sous éclairement d'une plaquette de silicium Cz de type n compensé B-P a permis de démontrer que le silicium compensé de type n est sensible à la dégradation sous éclairement par l'activation de complexes BO_{i2} . Ces complexes présentent cependant un ratio $\sigma_n/\sigma_p = 9.3$ et sont donc moins virulents dans le silicium de type n que dans le silicium de type p. La fabrication de cellules PV sur le lingot Cz a permis de confirmer cela, puisque l'amplitude de dégradation est moins marquée que sur silicium de type p dopé au bore. L'amplitude de la dégradation a ensuite été étudiée sur les cellules du lingot $\text{SoG}_M\text{-Si}$ (n) présentant des concentrations en bore et en phosphore identiques au lingot Cz. Les dégradations mesurées sont très faibles voire inexistantes et pourraient s'expliquer par une concentration en O_i réduite ($< 1.10^{18} \text{ cm}^{-3}$) par rapport au lingot Cz ($\sim 1.10^{18} \text{ cm}^{-3}$).

Dans un second temps, ce chapitre s'est concentré sur l'étude du comportement des cellules sous éclairement variable. Aucune différence par rapport aux cellules de type p n'a pu être mise en évidence.

L'étude à température variable a montré un coefficient dV_{co}/dT réduit sur les cellules de type n par rapport aux cellules de type p : Cette observation représente un avantage pour les cellules de type n, puisque en conditions réelles de fonctionnement, le module PV sera soumis à des conditions variées de température. Cet avantage nécessite cependant d'être vérifié sur un nombre de cellules plus important.

Enfin l'étude du comportement inverse des cellules montre que les cellules réalisées sur $\text{SoG}_M\text{-Si}$ claquent prématurément par rapport aux cellules réalisées sur substrat monocristallin. Il faudra alors revoir le mode d'encapsulation des cellules $\text{SoG}_M\text{-Si}$ pour la mise en module, mais cette conclusion ne prend pas en compte les améliorations du procédé qui permettraient d'augmenter les tensions de claquage des cellules.

Bibliographie du Chapitre V

- [1] S. Dubois, N. Enjalbert, and J. P. Garandet, Appl. Phys. Lett. **93**, 103510 (2008).
- [2] J. Schmidt, A. G. Aberle, and R. Hezel, *Proceedings of the 26th IEEE Photovoltaic Specialists Conference*, Anaheim (IEEE, New York, 1991), p. 13.
- [3] J. Schmidt and K. Bothe, Phys. Rev. B **69**, 024107 (2004).
- [4] V. V. Voronkov, and R. Falster, J. Appl. Phys. **107**, 053509 (2010).
- [5] D. W. Palmer, K. Bothe, and J. Schmidt, Phys. Rev. B **76**, 035210 (2007).
- [6] S. W. Glunz, S. Rein, J. Y. Lee, and W. Warta, J. Appl. Phys. **105**, 093704 (2009).
- [7] D. Macdonald, F. Rougieux, A. Cuevas, B. Lim, J. Schmidt, M. Di Sabatino, and L. J. Geerligs, J. Appl. Phys. **105**, 093704 (2009).
- [8] W. Krühler, C. Moser, F. W. Schulze, and H. Aulich, in *Proceedings of the Eighth European Photovoltaic Solar Energy Conference*, Florence, Italy (Kluwer Academic, Dordrecht, The Netherlands, 1988), p. 1181.
- [9] D. Macdonald, A. Liu, F. Rougieux, A. Cuevas, B. Lim, J. Schmidt, M. Di Sabatino, and L. J. Geerligs, *Proceedings of the 24th European Photovoltaic Solar Energy Conference*, Hamburg, Germany (WIP, Munich, 2009), p. 877.
- [10] S. Rein and S. W. Glunz, Appl. Phys. Lett. **82**, 1054 (2003).
- [11] S. Franssila. Introduction to microfabrication. Second Edition, Ed. Wiley.
- [12] N. D. Arora, J. R. Hauser, and D. J. Roulston, IEEE **29**, 292 (1982).
- [13] S. Dubois, N. Enjalbert, and J. P. Garandet, Appl. Phys. Lett. **93**, 032114 (2008).
- [14] J. Schmidt, K. Bothe, and R. Hezel, *Proceedings of the 29th IEEE Photovoltaic Specialists Conference*, New Orleans, LA _IEEE, New York, (2002), p. 178.
- [15] S. Rein, T. Rehrl, W. Warta, S. W. Glunz, and G. Willeke, *Proceedings of the 17th European Photovoltaic Solar Energy Conference*, Munich, Germany (WIP, Munich, 2001), p. 1555.
- [16] K. Bothe, R. Sinton, and J. Schmidt, Prog. Photovoltaics **13**, 287 (2005).
- [17] W. Shockley and W. T. Read, Phys. Rev. **87**, 835 (1952).
- [18] R. Kopecek, J. Arumughan, K. Peter, E. A. Good, J. Libal, M. Acciarri, and S. Binetti, *Proceedings of the 23rd European Photovoltaic Solar Energy Conference*, Valencia, Spain (WIP-Renewable Energies, Munich, Germany, 2008), p. 1855.
- [19] V. Tsvetov, W. Allred, and W. G. Spitzer, Appl. Phys. Lett. **10**, 326 (1967).
- [20] B. Lim, A. Liu, D. Macdonald, K. Bothe, and J. Schmidt, Appl. Phys. Lett. **95**, 232109 (2009).
- [21] D. Macdonald, A. Liu, A. Cuevas, B. Lim, and J. Schmidt. "The impact of dopant compensation on the boron-oxygen defect in p- and n-type crystalline silicon". Phys. Status Solidi A, 1-5 (2010) / DOI 10.1002/pssa.201000146.
- [22] T. Schutz-Kuchly, J. Veirman, S. Dubois, and D. R. Heslinga, Appl. Phys. Lett. **96**, 093505 (2010).
- [23] Y. Veschetti, V. Sanzone, F. Diagne, N. Auriac, D. Heslinga, "HIGH EFFICIENCY N-TYPE SILICON SOLAR CELLS WITH NOVEL DIFFUSION TECHNIQUE FOR EMITTER FORMATION", 25th European Photovoltaic Solar Energy Conference, 6-10 September 2010, Valencia, Spain.
- [24] H. Fischer and W. Pschunder, Proc. 10th IEEE PVSC, Palo Alto, CA (IEEE, New York, 1973), p. 404.
- [25] Y. Veschetti, T. Schutz-Kuchly, S. Manuel, S. Gall, D. Heslinga. "High efficiency solar cells by optimization of front surface passivation on n-type rear Al alloyed emitter structure". 25th European Photovoltaic Solar Conference and Exhibition. September 2010, Valencia, Spain.
- [26] S. Dubois. Influence des interactions impureté-défaut et impureté-impureté sur le rendement de conversion des cellules photovoltaïques au silicium cristallin. Thèse de l'université Paul Cézanne, 2007.
- [27] R. A. Sinton, "Quasi-steady-state photoconductance, a new method for solar cell material and device characterization". IEEE, Proceedings of the 25th PVSC, Washington D. C. USA, 1996.
- [28] M. K. El-Adawi, I. A. Al-Nuaim. "The temperature dependance of V_{oc} for a solar cell in relation to its efficiency new approach". Desalination **209** (2007) 91-96.
- [29] W. P. Mulligan, D. H. Rose, M. J. Cudzinovic, D. M. De Ceuster. « Manufacture of solar cells with 21% efficiency ».
- [30] T. Schutz-Kuchly, S. Dubois, J. Veirman, Y. Veschetti, D. Heslinga, and O. Palais, "Light-Induced-Degradation in compensated n-type Czochralski silicon solar cells", Physica Status Solidi a **208**, 572-575 (2010).
- [31] H. Mathieu. Physique des semiconducteurs et des composants électroniques. Ed. Masson. 1987.
- [32] <http://www.phys.soton.ac.uk/>, site internet de l'université de Southampton, consulté le 31 mai 2011.
- [33] R. Van Overstraeten, Solid State Electron. **13**, 583 (1970).
- [34] S. Dubois et al, npworkshop, Konstanz 2011, unpublished.
- [35] M. C. Alonso-Garcia, J. M. Ruiz, « Analysis and modelling the reverse characteristic of photovoltaic cells ». Sol. Energy Mater. Sol. Cells, **1105** (2006).

- [36] R. Lal, and R. Sharan. "Shunt resistance and soft reverse characteristics of silicon diffused-junction solar cells". Solid-State Electronics. Volume 29, Issue 10, 1986. pp. 1015-1023.
- [37] J. Schmidt and G. Aberle, J. Appl. Phys. 81, 6186 (1997).

Conclusion générale

Ce travail de thèse portait donc sur l'investigation du silicium multicristallin de type n de qualité solaire purifié par voie métallurgique ($\text{SoG}_M\text{-Si (n)}$) pour applications photovoltaïques. Les études réalisées au préalable ne concernaient que les propriétés électriques du matériau et avaient permis de mettre en évidence certains avantages du silicium de type n par rapport au silicium de type p. Cependant ces constatations ne prennent pas en considération le comportement de la cellule photovoltaïque réalisée et aucune spécification concernant le matériau pour la réalisation de cellules photovoltaïques n'avait été évoquée.

Ce travail de thèse a permis de répondre aux questions suivantes :

- Quelles sont les spécifications requises en termes de résistivité, durée de vie, concentration en impuretés métalliques, concentration en impuretés dopantes du silicium de type n purifié par voie métallurgique pour réaliser les cellules solaires les plus performantes possibles ?
- Le silicium non compensé de type n est insensible à la dégradation sous éclairage par l'association de complexes BO. Qu'en est-il du silicium de type n compensé B-P ? Et quelle est l'amplitude cette dégradation si ces complexes existent dans le silicium de type n ?
- Les mesures de durée de vie sur une plaquette de silicium de type n sont relativement indépendantes du niveau d'injection en comparaison à une plaquette de silicium de type p. Qu'advient-il au niveau des cellules lorsque celles-ci sont soumises à des conditions variées d'éclairage ?

Dans le troisième chapitre, quatre lingots de silicium multicristallin de type n de degrés de puretés différents ont été étudiés. Ce chapitre a permis de mieux comprendre la contribution du dopage, de la compensation et de la pureté de la charge à cristalliser sur les caractéristiques électriques des lingots étudiés. L'ajout de phosphore dans la charge à cristalliser induit une diminution de la durée de vie des porteurs de charge. Cette chute est cependant moins marquée lorsque le phosphore est compensé par le bore, c'est l'effet bénéfique de la compensation. Cet effet bénéfique est cependant à modérer puisque la compensation induit une baisse de la mobilité des porteurs de charge. La forte concentration en atomes dopants présents dans les plaquettes compensées tend à limiter la durée de vie des porteurs de charge. La contribution des impuretés métalliques présentes dans le $\text{SoG}_M\text{-Si}$ sont

alors négligeables. Il a été montré que lorsque le phosphore est considéré comme centre de recombinaisons SRH, les valeurs durées de vie mesurées peuvent alors s'expliquer, mais des études complémentaires nécessitent cependant d'être menées pour confirmer cette hypothèse. Lors de ce chapitre, il a également été vu que le procédé de fabrication de cellules à diffusion bore reste compatible avec le matériau $\text{SoG}_M\text{-Si}$, à condition de réaliser une diffusion phosphore dans un second temps pour re-piéger par effet getter les impuretés dissoutes par la diffusion bore. Cela est confirmé dans le quatrième chapitre où il a été vu que la « red-zone », entraînant une chute de durée de vie des porteurs de charge n'est plus visible lorsqu'une cartographie de longueur de diffusion de la cellule réalisée est effectuée (cas d'un lingot EG-Si). De plus, les meilleures cellules réalisées sur $\text{SoG}_M\text{-Si}$ dans le quatrième chapitre sont issues de la « red-zone ».

Une étude de simulation a ensuite été menée en abordant progressivement les différentes limitations que comporte le matériau $\text{SoG}_M\text{-Si}$. La réflectivité engendrée par une texturation KOH sur silicium multicristallin a été identifiée comme premier facteur limitant. Le deuxième facteur identifié comme limitant à l'obtention de rendements de conversion élevés est lié aux forts niveaux de dopages et aux faibles valeurs de durées de vie mesurées sur le lingot $\text{SoG}_M\text{-Si}$. À travers cette étude de simulation, il a été vu que les rendements de conversion escomptés sur le lingot SoGM-Si (n) dépasseront difficilement les 15.0% (avec la technologie appliquée dans le cadre de ce travail de thèse) sur les parties basses du lingot. Un procédé de fabrication optimisé avec une texturation type monocristal permettrait toutefois d'améliorer les rendements de conversion à ~ 16.5 % sur les parties basses du lingot. Cette étude de simulation a permis de faire un lien entre les caractérisations électriques des lingots et le quatrième chapitre.

Le quatrième chapitre a permis de démontrer des rendements de conversion supérieurs à 15.0 % sur du silicium $\text{SoG}_M\text{-Si}$ de type n de résistivité supérieure à 0.4 $\Omega\cdot\text{cm}$. Les performances cellule obtenues sur un lingot électronique contenant les mêmes quantités en bore et en phosphore ont conduit à des résultats cellule similaires au lingot $\text{SoG}_M\text{-Si}$ pour des valeurs de résistivité similaires. Ce résultat souligne la faible influence des impuretés métalliques qui sont initialement présentes dans les plaquettes $\text{SoG}_M\text{-Si}$. Il serait possible d'obtenir des rendements de conversion supérieurs à 16.0% sur les plaquettes $\text{SoG}_M\text{-Si}$ si la largeur des métallisations en face avant est réduite et si une meilleure texturation de surface est effectuée. Il a également été montré que la résistivité initiale des plaquettes influe très fortement sur les performances de la cellule. Les lingots élaborés à partir de charges purifiés

par voie métallurgique et contenant des concentrations élevées en dopants présentent en conséquence des gammes de résistivités très larges et très faibles. Ces variations de résistivité le long des lingots engendrent donc une limitation et une variation importante du rendement de conversion. La spécification retenue en termes de résistivité est de $0.4 \text{ } \Omega\cdot\text{cm}$ minimum pour garantir un rendement supérieur à 15.0% - 16.0% sur ce type de matériau. Les études n'ont cependant pas permis de montrer quelle est la résistivité optimale que le matériau doit présenter pour obtenir les performances cellule les plus élevées. Si on se réfère aux études de simulations, cet optimum de résistivité devrait se situer aux alentours de $5.0 \text{ } \Omega\cdot\text{cm}$. Le codopage au gallium permettrait d'augmenter la résistivité des lingots à des valeurs supérieures à $0.4 \text{ } \Omega\cdot\text{cm}$ puisqu'il « contrerait » la variation de résistivité induite par le phosphore.

Il a également été vu lors du quatrième chapitre que l'adaptation du procédé de fabrication sur silicium multicristallin engendre un court-circuit des cellules qui vient diminuer le facteur de forme. L'origine de ce court-circuit semblerait liée à la redistribution d'impuretés métalliques lors de la diffusion bore. La diminution de la température de diffusion bore permet une diminution du shunt des cellules. Le facteur de forme est alors limité par la résistance de contact parce que les métallisations n'arrivent plus à contacter l'émetteur bore si celui-ci est faiblement dopé. Il est cependant nécessaire de continuer à investiguer ce problème et notamment si un phénomène de « spiking » interviendrait lors du recuit des cellules. Le court-circuit est cependant moins marqué lorsque des cellules sont réalisées sur $\text{SoG}_M\text{-Si}$ et présentent des facteurs de forme supérieurs à 77 %.

Le cinquième chapitre traite du comportement des cellules dans des conditions diverses pour évaluer leur comportement lorsqu'elles seront placées dans des conditions réelles de fonctionnement. L'étude de la dégradation sous éclairage d'une plaquette de silicium Cz de type n compensé B-P a permis de démontrer que le silicium compensé de type n est sensible à la dégradation sous éclairage par l'activation de complexes BO_{i2} . Ces complexes présentent cependant un ratio $\sigma_n/\sigma_p = 9.3$ et sont donc moins virulents dans le silicium de type n que dans le silicium de type p. La fabrication de cellules PV sur ce même lingot Cz a permis de confirmer cela, puisque l'amplitude de dégradation est moins marquée que sur silicium de type p dopé au bore. L'amplitude de la dégradation a ensuite été étudiée sur les cellules d'un lingot $\text{SoG}_M\text{-Si}$ présentant des concentrations en bore et en phosphore identiques au lingot Cz. Les dégradations mesurées sont très faibles voire inexistantes et peut

s'expliquer par une concentration en O_i réduite par rapport au lingot Cz. Cette constatation représente un sérieux avantage pour les cellules réalisées sur SoG_M-Si de type n.

Le cinquième chapitre s'est ensuite concentré sur l'étude du comportement des cellules sous éclairement variable. Aucune différence par rapport aux cellules de type p n'a pu être mise en évidence. Il est également à noter qu'aucune différence notable n'a pu être observée sur les différents types de substrats de silicium de type n, que ce soit sur les cellules monocristallines ou bien SoG_M-Si.

L'étude à températures variables a mis en évidence un coefficient dV_{co}/dT réduit sur les cellules de type n par rapport aux cellules de type p. Cette observation représente également un avantage pour les cellules de type n en conditions réelles de fonctionnement.

Enfin l'étude du comportement inverse montre que les cellules réalisées sur SoG_M-Si claquent prématurément par rapport aux cellules monocristallines. Cette constatation est également valable pour les cellules réalisées sur SoG_M-Si de type p. Il faudra alors revoir le mode d'encapsulation des cellules SoG_M-Si pour la mise en module. Cependant, cette remarque est à modérer puisque les améliorations du procédé de fabrication pourraient permettre d'augmenter les tensions de claquage des cellules réalisées. Le phénomène responsable du claquage est l'effet d'avalanche avec sans doute une contribution de l'effet Zener lorsque les plaquettes présentent un dopage net important.

Perspectives

Le lingot de silicium de type n étudié dans le cadre de ce travail de thèse comporte des limitations à plusieurs niveaux :

1. Matériau : La concentration élevée en atomes dopants contenus dans la charge à cristalliser limite les caractéristiques électriques du matériau en termes de durées de vie mais aussi en termes de résistivité (large gamme de faibles résistivités). Cette limitation impacte directement le courant de court-circuit des cellules PV.
2. Cellule : Puisque le matériau employé est un mc-Si, la texturation de surface appliquée au matériau engendre une réflectivité inférieure à celle d'une plaquette monocristalline. Cette limitation fait également chuter les performances maximales atteignables sur le matériau et peuvent conduire à des chutes de courant de court-circuit de 2.5 mA/cm² si la texturation de surface s'effectue en milieu alcalin (cf. chapitre III).

La charge de silicium purifiée par voie métallurgique n'est pas incompatible avec une croissance monocristalline et le gain en rendement de conversion peut alors être de 1.5 % absolu si la charge SoG_M-Si est cristallisée Cz ou FZ (cf. chapitre III). Un tel lingot pourrait alors aussi présenter de meilleures caractéristiques électriques en termes de durée de vie, puisqu'il présenterait une meilleure qualité cristallographique et ne présenterait plus la « red zone » typique des lingots cristallisés par solidification directionnelle.

Avec le procédé de purification *PHOTOSIL* par exemple, il est possible d'obtenir des charges de silicium contenant moins de bore. Une concentration en bore de 0.5 ppmw après purification est tout à fait réaliste et il suffirait d'ajouter 3.2 ppmw de phosphore pour que le lingot soit entièrement de type n. Un tel lingot présenterait une gamme de résistivité plus élevée que le lingot SoG_M-Si (n) ($0.1 < \rho < 10 \Omega.cm$: cf. chapitre III) et présenterait des durées de vie élevées ($> 100 \mu s$ sur plus de 80% du lingot : à condition que l'hypothèse de la durée de vie limitée par les recombinaisons SRH liées aux dopants soit valable). Les rendements de conversion obtenus sur un tel lingot (monocristallin) seraient alors augmentés de 2.5 % absolu par rapport au lingot SoG_M-Si (n) présenté dans ce travail de thèse (figure n°141).

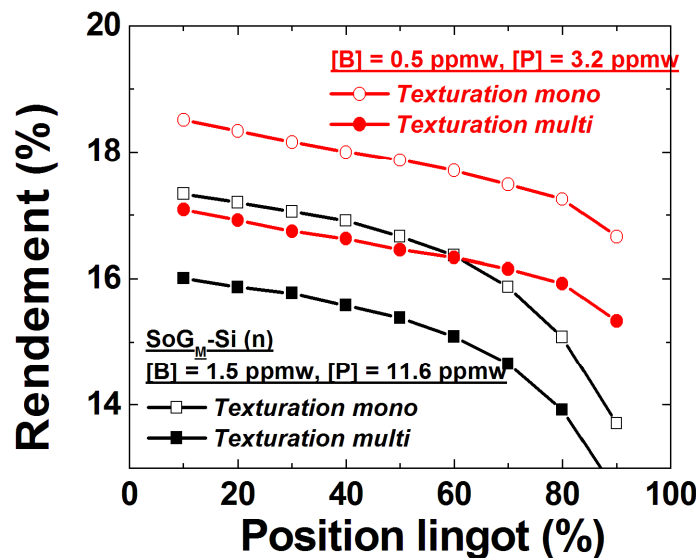


Figure 141 : Evolution du rendement de conversion simulé en fonction de la position des lingots SoG_M-Si (n) et d'une charge purifiée comportant différents types de texturations de surface.

L'ajout de gallium a été évoqué dans le chapitre IV pour augmenter la gamme de résistivité le long d'un lingot présentant des conditions de purification assez souples (figure

n°142). Pour des concentrations de 1 ppmw de bore et de 10 ppmw de phosphore dans la charge, la résistivité ne dépasse jamais les $0.4 \Omega \cdot \text{cm}$ (identifié dans ce travail de thèse comme critère minimal pour obtenir des rendements de conversion $> 15.0 \%$ avec la technologie utilisée). Avec l'ajout de gallium dans la charge (280 ppmw), la résistivité dépasse alors $0.4 \Omega \cdot \text{cm}$ sur plus de 80 % du lingot. Dans le cas de la réalisation de lingot de silicium de type n, une attention particulière devra être portée sur la détermination précise des concentrations initiales en bore, en phosphore et en gallium dans la charge à cristalliser au risque d'obtenir un lingot de silicium présentant 3 types de conductivités : p/n/p.

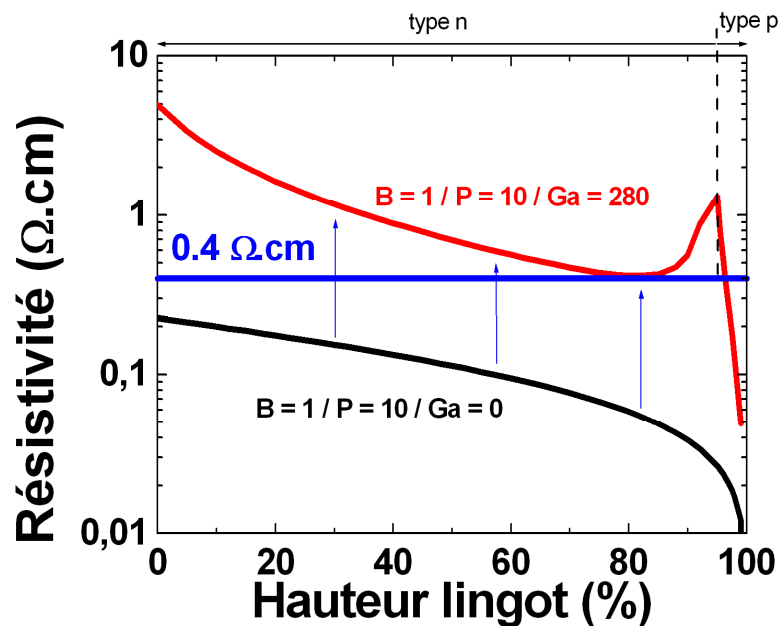


Figure 142 : Evolution de la résistivité déterminée avec la loi de Scheil en fonction de la hauteur de lingot pour des concentrations en bore de 1 ppmw et en phosphore de 10 ppmw dans la charge à cristalliser.

Sans ajout de gallium (noir) et avec ajout de gallium (rouge).

Liste des publications

Journaux internationaux avec comité de lecture

T. Schutz-Kuchly, J. Veirman, S. Dubois, and D. R. Heslinga, “*Light-Induced-Degradation effects in boron–phosphorus compensated n-type Czochralski silicon*”, Appl. Phys. Lett. **96**, 093505 (2010).

T. Schutz-Kuchly, S. Dubois, J. Veirman, Y. Veschetti, D. Heslinga, and O. Palais, “*Light-Induced-Degradation in compensated n-type Czochralski silicon solar cells*”, Physica Status Solidi a **208**, 572-575 (2010).

T. Schutz-Kuchly, Y. Veschetti, V. Sanzone, J. Kraiem, and O. Palais, “*Towards specifications of n-type silicon purified via the metallurgical route*”. Energy Procedia 8 (2011) 35–40.

T. Schutz-Kuchly, Y. Veschetti, V. Sanzone, and O. Palais, “*N-TYPE SOLAR-GRADE SILICON PURIFIED VIA THE METALLURGICAL ROUTE : CHARACTERIZATION AND FABRICATION OF SOLAR CELLS*”. Revue visée – Progress in Photovoltaics – En cours de soumission.

Publications à des conférences internationales

T. Schutz-Kuchly, Y. Veschetti, R. Cabal, V. Sanzone, D. Heslinga. “*High efficiency on inversed emitter n-type silicon solar cell adapted to a wide range of resistivity*”. 24th European Photovoltaic Solar Conference and Exhibition. 21-25 september 2009, Hamburg, Germany.

Y. Veschetti, **T. Schutz-Kuchly**, V. Sanzone, D. Heslinga. “*Studies of electrical properties of n-type solar grade silicon – Fabrication of solar cells and investigation of Light-Induced Degradation effect*”. 24th European Photovoltaic Solar Conference and Exhibition. 21-25 september 2009, Hamburg, Germany.

Y. Veschetti, **T. Schutz-Kuchly**, S. Manuel, S. Gall, D. Heslinga. “*High efficiency solar cells by optimization of front surface passivation on n-type rear Al alloyed emitter structure*”. 25th European Photovoltaic Solar Conference and Exhibition. September 2010, Valencia, Spain.

W. Favre, M. Labrune, J.-P. Kleider, P. Roca i Cabarrocas, **T. Schutz-Kuchly**, Y. Veschetti. “*Optical and electrical characterization of silicon heterojunctions with n type multicrystalline substrate : towards a low cost solar cell*”. 25th European Photovoltaic Solar Conference and Exhibition. September 2010, Valencia, Spain.

Présentations orales à des conférences internationales

T. Schutz-Kuchly, Y. Veschetti, R. Cabal, V. Sanzone, D. Heslinga. “*High efficiency on inversed emitter n-type silicon solar cell adapted to a wide range of resistivity*”. 24th European Photovoltaic Solar Conference and Exhibition. 21-25 september 2009, Hamburg, Germany.

T. Schutz-Kuchly, S. Dubois, J. Veirman, Y. Veschetti, D. Heslinga, and O. Palais, “*Light- Induced-Degradation in compensated n-type Czochralski silicon solar cells*”, EMRS spring meeting conference, 2010, Strasbourg, France.

T. Schutz-Kuchly, Y. Veschetti, V. Sanzone, and O. Palais, “*Towards specifications of n-type silicon purified via the metallurgical route*”, 1st SiliconPV conference, 2011, Freiburg, Germany.

Séminaires

T. Schutz-Kuchly. INVESTIGATION DU POTENTIEL DU SILICIUM DE QUALITE SOLAIRE DE TYPE N POUR APPLICATIONS PHOTOVOLTAIQUES. Ecole Energies Recherche, Avril 2010, Roscoff, France. (Poster).

T. Schutz-Kuchly. MISE AU POINT DE PROCEDES DE FABRICATION DE CELLULES PHOTOVOLTAIQUES SUR SUBSTRAT DE SILICIUM DE TYPE N DE PURETE ELECTRONIQUE VARIABLE. Doctoriales, Février 2010, Marseille, France (Poster).

Investigation du silicium de qualité solaire de type n pour la fabrication de cellules photovoltaïques

Résumé

Ce travail étudie le potentiel du silicium de type n purifié par voie métallurgique pour la fabrication de cellules photovoltaïques à bas coût. Les teneurs élevées en dopants conduisent à de faibles valeurs de résistivité, ainsi qu'à une diminution de la durée de vie des porteurs de charge.

La fabrication de cellules photovoltaïques a permis d'obtenir des rendements de conversion variant de 13.7% à 15.0% sur 148.6cm². Avec un procédé de fabrication amélioré, des rendements de 16.0% pourraient être obtenus. La résistivité des plaquettes a été identifiée comme facteur limitant les performances des cellules. Le co-dopage au gallium a été proposé pour augmenter la gamme de résistivité.

Les cellules photovoltaïques réalisées montrent une excellente stabilité sous illumination et de faibles coefficients en température de la tension de circuit-ouvert.

Ces travaux de thèse ont permis de définir le potentiel du silicium de type n purifié par voie métallurgique et de définir les spécifications nécessaires initiales au niveau de la charge à purifier pour permettre la fabrication de cellules photovoltaïques efficaces.

Mots-clés : silicium, photovoltaïque, type n, métallurgique, résistivité, stabilité.

Abstract

This work studies the potential of n-type silicon purified via the metallurgical route for the fabrication of low cost photovoltaic cells. The high level of doping species leads to low resistivity values, as well as reduced carriers' lifetime.

The fabrication of photovoltaic cells led to conversion efficiencies varying from 13.7% to 15.0% on 148.6 cm². With an improved fabrication process, efficiencies of 16.0% could be obtained. The resistivity has been identified as the limiting factor on the cells' efficiency. Gallium co-doping has been proposed in order to increase the resistivity range.

The fabricated photovoltaic cells show an excellent stability under illumination with weak temperature coefficients of the open circuit voltage.

This PhD work led to the knowledge of the potential of n-type silicon purified via the metallurgical route, and to define the charge specifications required to the fabrication of efficient photovoltaic cells.

Keywords : silicon, photovoltaic, n-type, metallurgical, resistivity, stability.

Discipline : Physique des semi-conducteurs

Unités de rattachement :

- Laboratoire IM2NP, Aix-Marseille Université
- CEA/LITEN/DTS : INES